

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

Hornicko-geologická fakulta

Institut environmentálního inženýrství

Možnosti využití odpadů z ořešáku královského
(*Juglans regia*) k odstranění mědi z vodní matrice

diplomová práce

Autor práce:
Vedoucí práce:

Bc. Kateřina Štefániková
Ing. Dalibor Surovka, Ph.D.

Ostrava 2017

VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA

Faculty of Mining and Geology

Institute of Environmental Engineering

Possibilities of using waste from walnut shells (*Juglans regia*) to remove the copper from the Water Matrix

thesis

Author:

Bc. Kateřina Štefániková

Supervisor:

Ing. Dalibor Surovka, Ph.D.

Ostrava 2017

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Kateřina Štefániková**

Studijní program: N2102 Nerostné suroviny

Studijní obor: 3904T005 Environmentální inženýrství

Téma: Možnosti využití odpadů z orešáku královského (*Juglans regia*) k odstranění mědi z vodní matrice
Possibilities of Using Waste from Walnut Shells (*Juglans regia*) to Remove the Copper from the Water Matrix

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl diplomové práce
2. Současný stav řešené problematiky
3. Sorpce
4. Měď
5. Experimentální část (metodika úpravy sorbentu, analýzy, hodnocení)
6. Výsledky a diskuse
7. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:


VOLESKY, B., Sorption and biosorption. [s.l.] : [s.n.], 2003. 316 s. ISBN 0-9732983-0-8.
SUROVKA, D. Application of low-cost sorbents for removing of sulphates and selected metals from water matrix: scientific monograph. Ed. 1st. Ostrava [i.e. Košice]: Technická univerzita v Košiciach, 2014, 41 s. ISBN 978-80-553-1843-1.
JAVOID, A. et al. Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*. Biomass and Bioenergy. 2011, roč. 35, č. 5, 1675 - 1682 s.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Dalibor Surovka, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2016

Datum odevzdání: 28.04.2017


doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
vedoucí institutu

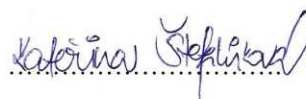



prof. Ing. Jaroslav Dvořáček, CSc.
pověřený vedením fakulty

Prohlášení

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35- využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60- školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněná v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 28. 4. 2017



Bc. Kateřina Štefániková

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat Ing. Daliborovi Surovkovi, Ph.D., za vedení a poskytnutí velmi cenných rad při zpracování celé diplomové práce.

Abstrakt

V současné době se veškerá voda neustále kontaminuje toxickými látkami. Mezi kontaminanty patří ve velkém množství toxické kovy, mezi něž se řadí měď ve formě kationtu - Cu^{2+} . Diplomová práce se zabývá adsorpcí kationtů Cu^{2+} na skořepinu biosorbentu ořešáku královského (*Juglans regia*), který je známý jako nízkonákladový sorbent. Práce se skládá z teoretické části, která seznamuje čtenáře s danou problematikou a s experimentální částí, ve které jsou popsány jednotlivé metodiky stanovení a výsledky provedených analýz. Na naměřené hodnoty byly aplikovány Langmuirův a Freundlichův model adsorpčních izoterm. Experimentální částí bylo prokázáno, že při vhodné aktivaci zrnitostně upraveného sorbentu *Juglans regia* lze kationty Cu^{2+} odstranit až z 86 %.

Klíčová slova: adsorpce, ořešák královský, *Juglans regia*, Langmuir, Freundlich, izoterma.

Abstract

Currently, all water is continuously being contaminated by toxic agents. Contaminants include large amounts of toxic metals, which include copper in the form of Cu^{2+} cations. The thesis deals with the adsorption of Cu^{2+} cations to shell biosorbents of the royal walnut (*Juglans regia*), which is known as a low-cost sorbent. The work consists of a theoretical part which introduces to the reader with the issues and the experimental part, which describes the methodology and the results of performed analyses. The Freundlich and Langmuir model of adsorption isotherms were applied to the measured values. The experimental part has shown that with appropriate activation of the grain-size adjusted *Juglans regia* sorbent, it is possible to remove up to 86 % of the Cu^{2+} cations.

Keywords: adsorption, royal walnut, *Juglans regia*, Langmuir, Freundlich, isotherms.

OBSAH

1	ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	1
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	3
3	SORPCE.....	8
3.1	Faktory ovlivňující průběh sorpce	10
3.2	Popis adsorpčních izoterem	13
3.2.1	Langmuirova adsorpční izoterma.....	14
3.2.2	Freundlichova rovnice adsorpční izotermy	17
3.2.3	Metoda BET	18
4	POPIS SORBENTU OŘEŠÁKU KRÁLOVSKÉHO (<i>JUGLANS REGIA</i>).....	19
4.1	Chemické složení dřevěné skořepiny ořechu královského.....	21
4.2	Plod ořechu královského	23
5	MĚĎ.....	24
5.1	Mineralogie mědi	25
5.2	Chemie mědi	25
5.3	Běžné metody pro odstranění mědi z průmyslové odpadní vody	27
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
6.1	Metodika přípravy biosorbentu.....	29
6.2	Metodika studie chemické aktivace sorbentu	30
6.3	Metodika studie kinetiky adsorpce	30
6.4	Metodika studie optimálních podmínek sorpce	31
6.5	Metodika studie adsorpčních izoterem	31
6.6	Metodika stanovení mědi	31
6.7	Metodika vyhodnocení výsledků	33
7	VÝSLEDKY.....	34
7.1	Výsledky kinetiky adsorpce	34
7.2	Výsledky hodnoty pH	39
7.3	Výsledky studia adsorpčních izoterem	40
7.3.1	Langmuirův model adsorpční izotermy	40
7.3.2	Freundlichův model adsorpční izotermy.....	42

8	DISKUZE	44
9	ZÁVĚR.....	47
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	49
	SEZNAM ZKRATEK	55
	SEZNAM OBRÁZKŮ	56
	SEZNAM TABULEK.....	57

1 ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Toxické kovy, mezi které se řadí měď ve formě Cu^{2+} , jsou přirozeně se vyskytující prvky, které mají vysokou atomovou hmotnost a hustotu nejméně $5\times$ větší, než je voda. Vzhledem k jejich průmyslové, zemědělské, lékařské, technologické a domácí distribuci do životního prostředí se zvyšují obavy z možných dopadů na lidské zdraví a životní prostředí. I když jsou toxické kovy přirozeně se vyskytující prvky, nacházející se v zemské kůře, většina kontaminace životního prostředí je výsledkem expozice z antropogenní činnosti (důlní a hutní činnost, průmyslová výroba a další). Mnoho průmyslových procesů, jako je např. galvanické pokovování, uvolňuje toxické kovy, které se mohou akumulovat v živých tkáních a způsobovat různá onemocnění a poruchy. Kontaminace vodního prostředí může nastat korozí kovů, atmosférickou depozicí, půdní erozí, sedimentací toxických kovů na dně vodních toků a tím mohou být ohroženy další vodní zdroje. Odpadní voda ovlivňuje kvalitu povrchové vody nejvíce.

Odstranění toxických kovů z odpadní vody je jednou z nejdůležitějších otázek v oblasti životního prostředí. Vzhledem k tomu, že všechny toxické kovy nejsou biologicky rozložitelné, musí být ze znečištěné vody odstraněny pro splnění norem environmentální kvality. Byla vyvinuta řada fyzikálně-chemických metod pro odstranění toxických kovů z vody – jedná se např. o iontovou výměnu, chemické srážení, membránové separační procesy a další. Tyto metody mají několik nevýhod, například vysoké provozní náklady, nízkou selektivitu, neúplné odstranění a vznik velkého množství nežádoucích odpadů. Běžné metody pro odstranění toxických kovů z vody jsou omezeny technickými překážkami, zejména pokud jsou koncentrace kovů v odpadní vodě nízké (pod 100 mg l^{-1}). Proto je důležité vyvíjet metody pro čištění odpadní vody, kterou budou efektivní a nízkonákladové.

Populární nízkonákladovou metodou pro odstranění toxických kovů z vody je **adsorpce**. Jako parametry jsou brány v úvahu: výběr vhodného adsorbentu (zejména pro sorpční a regenerační schopnost), kinetické parametry, cena a dostupnosti na trhu. Maximální sorpční kapacita je nejdůležitějším parametrem, který charakterizuje jednotlivé sorbenty. Schopnost sorpce umožňuje odhad nákladů pro daný proces pomocí zjištěných adsorpčních izoterem, které umožní předvídat množství sorbentu potřebného pro efektivní proces adsorpce. Volba sorbentu je dána jeho ceně a dostupnosti na trhu. [1, 2]

Pro diplomovou práci byl zvolen jako adsorbent skořepina ořeřáku královského (*Juglans regia*), která je odpadním produktem a nemá žádnou finanční hodnotu.

Diplomová práce je rozdělena na první, teoretickou, část, která seznamuje čtenáře s problematikou sorpce a zvoleným biosorbentem *Juglans regia*. Druhá, experimentální část, se zabývá metodikami laboratorní práce a výsledky z laboratorního stanovení. Výsledky byly v diskuzi porovnány s již provedenými analýzami pro sorpci Cu^{2+} z odpadní vody, ovšem na rozdílných biosorbentech.

Cílem diplomové práce je zjistit, zda je *Juglans regia* vodný jako biosorbent pro odstranění kationtů mědi Cu^{2+} z vodní matrice. Upravená skořepina ořeřáku má totiž velký potenciál pro adsorpci toxických kovů.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Podzemní voda je znečištěná odpadní vodou, obsahující velké množství kontaminantů, jako jsou kyseliny, zásady, toxické, organické a anorganické látky, toxické kovy a nerozpustné pevné látky. Technika adsorpce se ukázala jako efektivní a ekonomický způsob odstranění nežádoucích látek ze znečištěné vody. Účinnost procesů sorpce spočívá ve výběru vhodného adsorbentu. Zvolený adsorbent by měl být snadno dostupný a neměl by mít žádnou ekonomickou hodnotu. V posledních dvou desetiletích bylo velké množství různých materiálů, zejména průmyslových a zemědělských produktů, jejichž likvidace je problémem, úspěšně využito jako adsorbenty pro čištění průmyslové odpadní vody. Materiály, které se běžně používají k tomuto účelu, jsou např. pekanové skořápky, jutová vlákna, pecky z oliv, kokosová dřev, rýžové slupky, bambus, ratanové piliny a vlákna z palmového oleje. [3]

Objev a další rozvoj sorpčních jevů sloužil jako základ pro zcela novou technologii, zaměřenou na odstranění různých znečišťujících látek, nebo znovu využívání cenných zdrojů z vodních systémů. Během posledních 25 let se zintenzivnil výzkum biosorpce kovů a byly objasněny principy tohoto efektivního fenoménu. Biosorpce může být nákladově efektivní zejména v oblasti životního prostředí, kde jsou nejvíce žádoucí nízkonákladové procesy způsobů odstraňování kontaminantů z vodního prostředí. Byly identifikovány některé účinné adsorbenty, které vyžadují pouze malou úpravu v jejich přípravě. V měřítku monitorování procesů se biosorpce zdá být poměrně jednoduchým procesem pro odstraňování kovů z vodního prostředí, na základě zkušeností z konvenčních sorpčních procesů. Několik pokusů o komercializaci biosorpce však nebyly dosud úplně úspěšné, především kvůli netechnickým možnostem, podílejících se na komercializaci technologických inovací. [4]

Dnes je biosorpce součástí procesů, probíhajících ve všech složkách životního prostředí. Rychlá industrializace a urbanizace vedla k výrobě velkého množství odpadní vody, z nichž téměř všechna obsahuje vysoké množství kontaminantů. Obvykle se k odstranění znečišťujících látek z průmyslové odpadní vody používají různé fyzikálně chemické a biologické procesy. Vzhledem k tomu, jaké typy pevných materiálů mají schopnost do určité míry adsorbovat škodlivé látky, se množství průmyslových anorganických odpadů (například popel) nebo přírodní anorganické materiály (hlinky,

syntetické materiály (zeolity)), živá a neživá biomasa, začaly zkoumat jako levné adsorbenty, které jsou schopné nahradit adsorbenty stávající (aktivní uhlí) Použití biosorbentů pro odstranění toxických znečišťujících látek, nebo za účelem znovu získání cenných zdrojů z odpadní vody, je jedním z nejnovějších vývojů v oblasti ochrany životního prostředí. Hlavními výhodami této technologie jsou nejen nízká cena, ale také vysoká účinnost, dále pak minimalizace chemických nebo biologických kalů, schopnost regenerace adsorbentů a množnost znovuzískání kovů po adsorpci. Ačkoliv se biosorpce toxických kovů nebo barviv stala populárním tématem týkající se životního prostředí, představuje pouze jednu konkrétní aplikaci sorpčního procesu. Při studii tohoto procesu definoval Bohumil Voleský, průkopník v této oblasti, biosorpci jako vlastnost některých molekul (nebo druhů biomasy), které jsou schopny vázat a koncentrovat vybrané ionty nebo molekuly z vodních roztoků. Mnohem komplexnější jev bioakumulace vychází z aktivního metabolismu. K sorpci biomasy (molekul nebo jejich aktivních skupin) dochází především v důsledku afinity mezi biosorbentem a adsorbátem. [5, 6]

Odstranění toxických kovů z odpadní vody může být dosaženo běžnými metodami, jako je chemické srážení, iontová výměna anebo flotace, avšak každý způsob odstranění má svá omezení. V poslední době je sorpce jedním z alternativních způsobů odstraňování nežádoucích kontaminantů z průmyslové odpadní vody. Vzhledem k velké ploše povrchu sorbentů, vysoké adsorpční kapacitě a reaktivitě povrchů sorbentů, mohou být sorbenty použity jako levná alternativa k běžným procesům. Mohou to být přírodní materiály, biomasa, zbytky zemědělského nebo průmyslového odpadu.

Vývoj a implementace nákladově efektivního procesu pro odstranění či využití kovů je zásadní pro zlepšení konkurenceschopnosti průmyslových provozů. V posledních letech je trendem odstraňování nežádoucích látek z vody procesem adsorpce. Probíhá snaha o využití přirozeně se vyskytujících geochemických a biologických procesů, vedoucích ke zlepšení kvality vody s minimálními nároky na provoz a údržbu. Mnoho separačních procesů má potenciál pro použitelnost při odstraňování kovů, avšak bylo provedeno málo účelných studií. Například biohydrometalurgie je nová technická oblast, která je založena na specifické interakci mezi mikroorganismy a minerály k extrakci kovů ze surovin. Tyto technologické průlomby musí umožnit inovaci biotechnologických postupů, založených na využívání anebo odstraňování kovů z primárních minerálů, jako

jsou rudy a koncentráty, druhotných surovin (těžební odpady, metalurgické strusky a spalovací/elektrárenský popel). [7]

Bylo provedeno mnoho analýz odstranění mědi pomocí adsorpce z vodního roztoku použitím nízkonákladových adsorbentů.

Například Khaled C. Nebagha at al. [8] zkoumali ošetřený písek z oblasti Maroka jako minerální sorbent pro odstranění iontů mědi z vodních roztoků. Technika měření výsledků byla provedena pomocí XRD, XRF, FTIR a SEM. Byly zkoumány změny hodnot pH, vstupní koncentrace kovu, iontová síla, teplota a doba kontaktu. Bylo zjištěno, že vazba Cu^{2+} vysoce závisí na hodnotě pH. Termodynamická analýza dokázala, že adsorpce byla endotermická a výpočtem parametrů ΔH° , ΔS° a ΔG° se zjistilo, že je interakce termodynamicky příznivá. Ve výsledku lze tedy říci, že takto ošetřený písek je vhodný jako sorpční materiál pro adsorpci Cu^{2+} z vodních roztoků, zejména pro svou vysokou účinnost a nízké náklady.

V další studii, kterou se zabýval K.S. Tong at al. [9] v roce 2011, byl chemicky upraven do formy nerozpustného adsorbentu gambirovník trpký (*Uncaria gambir*). Výsledky byly měřeny metodou FTIR a SEM. Výsledky byly vyhodnoceny izotermou BET. V experimentu se sledovala hodnota pH, vstupní koncentrace Cu^{2+} , kinetika adsorpce a vstupní koncentrace adsorbentu. Dávkové experimenty (batch) byly prováděny s vodními roztoky mědi o koncentraci 10 mg l^{-1} při hodnotě pH 5,0 a hmotnosti adsorbentu 0,30 g. Experimentální data byla analyzována pomocí modelů pseudo-prvního řádu, pseudo-druhého řádu a Elovichova kinetického modelu. Korelační koeficient vypočtený z pseudo-druhého řádu rovnice byl vyšší, než pseudo-prvního řádu a Elovichova kinetického modelu, což naznačuje, že se naměřené hodnoty budou řídit modelem pseudo-druhého řádu, v němž se adsorpční proces řídí chemisorpcí. Rovnováha adsorpce byla dobře popsána Langmuirovým modelem. Bylo zjištěno, že maximální adsorpční kapacita byla $9,950 \text{ mg l}^{-1}$ při $59,85^\circ \text{C}$ (333 K). Volná změna Gibbsovy energie ΔG^0 byla negativní, což znamená, že proces adsorpce iontů Cu^{2+} adsorbovaných na gambirovník trpký byl spontánní. Pozitivní hodnoty změny entalpie ΔH^0 a entropie ΔS^0 dokazují, že proces adsorpce byl endotermní při vysoké teplotě.

Ve studii, kterou prováděl Wan Ngha a Hanafiah [10] při adsorpci iontů Cu^{2+} z vodního roztoku listy kaučuku brazilského (*Hevea brasiliensis*) byly zkoumány

následující parametry: hodnota pH bodového nulového náboje (pH_{ZPC}), vstupní koncentrace sorbentu, velikost částic, vstupní koncentrace mědi, teplota, plocha povrchu a průměr pórů sorbentů metodami FTIR, SEM a EDS. Adsorpční proces byl relativně rychlý, rovnovážný stav nastal asi po 60 min. Adsorpčního maxima Cu^{2+} bylo dosaženo při hodnotě pH od 4,0 do 5,0. Kinetická data byla analyzována za použití řady kinetických modelů, zejména pseudo-prvního řádu, pseudo-druhého řádu a Ritchieho druhého řádu. Zjistilo se, že experimentální data popisuje nejlépe kinetický model pseudo-druhého řádu. Výsledky adsorpce byly popsány Langmuirovým a Freundlichovým modelem. Byly vypočteny termodynamické parametry, jako je změna entalpie ΔH^0 změna volné energie ΔG^0 a změna entropie ΔS^0 . Adsorpční proces byl vyhodnocen jako spontánní a exotermní.

Biosorpce iontů Cu^{2+} a Cr^{3+} z vodných roztoků pomocí arašídových skořápek byla zkoumána ve výzkumu, na kterém se podílela Anna Witek-Krowiak at al. [1] byla zkoumána hodnota pH, počáteční koncentrace biomasy a teplota. Optimální podmínky sorpce byly zkoumány pro každý kov zvlášť. Kinetika a rovnováha sorpce byly zkoumány detailně. Čtyři kinetické modely (pseudo-prvního řádu, pseudo-druhého řádu, funkce rovnice spotřeby energie a Elovichův adsorpční model) byly pomocí korelace vyhodnoceny a experimentální data určila kinetické parametry. Experimentální data byla analyzována použitím dvou modelů Langmuira a Freundlicha. Bylo zjištěno, že arašídové skořápky mají vysokou afinitu a sorpční kapacitu pro ionty Cu^{2+} a Cr^{3+} . Opět bylo dokázáno, že biomasa arašídových skořápek je atraktivní, alternativní, nízko nákladový sorbent pro odstraňování iontů toxických kovů z vodních roztoků.

Například ve studii sorbentu CNS pro odstranění iontů Cu^{2+} z vodních roztoků se zkoumal účinek hodnoty pH roztoku, koncentrace CNS, kontaktní čas, vstupní koncentrace iontů mědi a teplota. Bylo zjištěno, že maximální adsorpce mědi proběhla při hodnotě pH 5,0. Procento odstranění iontů mědi se snižovalo s rostoucí teplotou. Rovnovážný stav biosorpce nastal v průběhu 30 min. Pro popis naměřených dat, byla použita Langmuirova a Freundlichova adsorpční izoterma. Adsorpční kinetika byla popsána pomocí čtyř kinetických modelů (pseudo-prvního řádu, pseudo-druhého řádu, Elovichovým kinetickým modelem a modelem difuze vnitřních částic). Dále byly vyhodnoceny termodynamické veličiny - Gibbsova volná energie ΔG^0 , entalpie ΔH^0 a změna entropie sorpce ΔS^0 . Zjistilo se, že způsob sorpce byl proveditelný, spontánní

a měl exotermní povahu. Výsledky ukázaly, že skořápky kešu mohou být použity jako levný, alternativní adsorbent pro odstranění iontů mědi z vodních roztoků. [11]

V poslední době získaly nové metody odstraňování toxických kovů značnou hybnost z důvodu jejich vysoké účinnosti, nízkých provozních nákladů a jednoduchosti procesu. Metoda sorpce se využívá proto, že neaktivní biologické materiály jsou použity pro izolaci nebo odstranění toxických kovů a jsou zvláště vhodné pro odstraňování nežádoucích látek z odpadní průmyslové vody. Biologické materiály, které byly studovány pro odstranění toxických kovů, byly zejména živá biomasa, zahrnující bakterie, houby, kvasinky, mikro a makro řasy. Všechny tyto materiály prokázaly dostatečnou schopnost sorpce toxických kovů. Sorpce toxických kovů biologickými materiály zahrnuje několik mechanismů, které se liší kvalitativně i kvantitativně v závislosti na druhu použitých biomas a postupu jejich zpracování. [12]

Adsorpce na aktivní uhlí

Velkoobjemové, mezo a mikro póry jsou spolu s velkým povrchem hlavními rysy AC, které dosahují vyšší účinnosti odstraňování toxických kovů z odpadní vody. Výzkumy zkoumaly aktivní uhlí různých druhů. Po chemické aktivaci kyseliny fosforečné (HPO_4^-) kůra eukalyptu odstranila maximum mědi při hodnotě pH 5,0 a jako skupiny pro navázání kovů byly zjištěny karboxylová skupina, amidy a aminy. Avšak přítomnost sekundárních kovových iontů má na sorpci opačný efekt, než mají primární kovové ionty. Komerčně připravená PSAC ukázala vyšší odstranění iontů mědi z vodního roztoku, než aktivované PSAC malonovou a boritou kyselinou a to v rozmezí hodnoty pH 3,0-5,0 jak v průběhu, tak kontinuálním režimu adsorpčního experimentu.

Bambusové aktivní uhlí prokázalo adsorpci toxických kovů po uplynutí kontaktní doby 1, 4 a 8 h v následujícím pořadí: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+}$.

Ve srovnávací studii k odstranění mědi z odpadní vody prokázal čajový sáček maximální adsorpční kapacitu v rozmezí hodnoty pH 5,0-6,0 a to během doby kontaktu, který trval 15-20 min. Pekanové skořápky modifikované kyselinou fosforečnou dosáhly adsorpci kovů v kyselé hodnotě pH (3,0-4,0). Rovnovážný stav byl nejlépe popsán Langmuirovou adsorpční izotermou. I přes vyšší účinnost odstraňování toxických kovů na aktivní uhlí má AC některé nevýhody – například investiční náklady, spotřebu energie a ztrátu své schopnosti sorpčních či desorpčních cyklů. [13]

3 SORPCE

K adsorpci dochází při styku plynů nebo roztoků s pevnou fází pevných materiálů. Jedná se o pevné látky buď velmi jemně rozptýlené, nebo pórovité. Adsorbent je název pro látku, na jejímž povrchu dochází k adsorpci. Adsorbát je látka, hromadící se v mezifázi kontaktu s pevnou látkou.

Adsorpce je uznávanou metodou, kterou se odstraňují nízké koncentrace toxických kovů z odpadní vody. Proces adsorpce je flexibilní, co se týče sestavení a provozu, a v mnoha případech je ošetřená odpadní voda vysoce kvalitní. Kromě toho je adsorpce reverzibilní a adsorbenty lze regenerovat pomocí vhodných desorpčních činidel. Mnoho adsorbentů, jejichž pořízení není finančně nákladné, bylo testováno pro odstraňování iontů toxických kovů, aby se zjistila samotná účinnost adsorpce v závislosti na typu použitého adsorbentu. Pro testování odstranění Cu^{2+} z vodní matrice byl testován například prášek z borové šišky, čaj, irský rašeliník, přírodní vlákna, cukrovarské řízky a mnoho dalších. [14]

Podle povahy sil, které udržují molekulu adsorbátu na povrchu adsorbentu, se rozlišují dva základní typy adsorpce. Jedná se o adsorpci fyzikální a chemickou (chemisorpce). [15]

Fyzikální adsorpce probíhá v případě, je-li vazba způsobena mezimolekulovými přitažlivými silami. Tato vazba je poměrně slabá, adsorpční rovnováha se ustaví poměrně rychle a uplatňuje se především u adsorpce plynů (málo reaktivních či vzácných) na uhlí. Adsorpční tepla jsou u fyzikální adsorpce poměrně malá, od 20 až 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Při fyzikální adsorpci dochází na povrchu adsorbentu (tuhé fáze) ke specifickým interakcím, které jsou založeny na van der Waalsových silách. Rychlost těchto interakcí je vysoká, ovšem jejich energie je velmi malá. Rozhodující význam při adsorpci má velikost a jakost povrchu adsorbentu, poněvadž se na něm nachází adsorpční centra. K adsorpčním centrům se vážou molekuly z nejbližšího okolí, které mají k adsorbentu určitou přitažlivost. [16]

Chemisorpce má mnohem silnější vazbu, adsorpční tepla jsou 100 až 600 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a uplatňuje se při adsorpci vodíku na některých kovech (Cu, Ni, Pd, Pt), při níž se na povrchu tvoří sloučeniny podobné hydridům. U chemisorpce jsou příčinou vazby chemické síly.

Výzkumy **biosorpce** prozkoumávají levnější, ekonomické a životaschopné sorbenty pro zpracování a odstranění toxických kovů z odpadní vody. Metody, kterými lze Cu^{2+} z odpadní vody odstranit (chemické srážení, chelatace/komplexace, iontová výměna, membránová filtrace, koagulace/flokulace, reverzní osmóza a iontová výměna) jsou sice účinné, ale mají vysoké provozní náklady a nejsou z finančního hlediska ekonomické. Další nevýhodou těchto metod, které je činí nevhodné, je složitost produkce vyšších množství toxických kalů. Biosorpce je jeden z dostupných a účinných postupů pro odstraňování toxických kovů z průmyslové odpadní vody a to již při nízkých koncentracích. Biosorpce je rozvíjející se technologie, která používá neaktivní odpadní biomasu za účelem odstranění toxických kovových iontů z vodního prostředí. Biosorbenty zahrnují jak pevnou (sorbenty), tak kapalnou fázi (rozpuštědlo) obsahující rozpuštěné látky (adsorbát), které mají být adsorbovány.

Kvůli unikátním chemickým vlastnostem povrchu adsorbentů se za přítomnosti různých charakteristických skupin, jako jsou alkoholy, aldehydy, ethery, fenoly, karboxylové skupiny a ketony, kvůli vysoké afinitě dobře váží toxické kovy. Díky tomu je biosorpce atraktivní metodou pro odstraňování toxických kovů z průmyslové odpadní vody.

Kovy se mohou na povrch biomasy vázat procesy adsorpce, adsorpce komplexů v povrchových pórech, iontové výměně nebo chemisorpce. Bylo zkoumáno mnoho faktorů, které ovlivňují adsorpční schopnosti biomasy a to včetně počáteční koncentrace kovů, vstupní koncentrace sorbentu, teploty, doby kontaktu a hodnoty pH.

Dostupnost, nízká cena a efektivita jsou jen některé pozitivní faktory biomasy, která je silným „kandidátem“ pro čištění vody od toxických kovů. Během posledního desetiletí vzrostl potenciál biosorbentu neživé biomasy a zemědělských odpadů, které byly testovány pro odstranění toxických kovů z odpadní vody. [13, 17]

Adsorbenty jsou materiály, které na sebe adsorbují vhodnou látku, například za účelem vhodnější manipulace, či úplného odstranění z daného prostředí. Plocha adsorbentu je závislá na několika faktorech, jedná se především o strukturu adsorbentu (čím mají větší počet pórů, tím mají větší plochu a ta má vliv na následné povrchové reakce). Póry slouží k navázání a manipulaci adsorbované látky. Adsorbenty se nejčastěji používají ve formě úlomků, tyčinek, částic, krystalů, s velikostí mezi 0,5-10 mm. Musí mít

vysokou teplotní stabilitu, vysokou abrazivní odolnost a malý průměr pórů zvyšující přípustnou plochu adsorbentu a tím pádem celou kapacitu adsorpce. [18, 19]

3.1 Faktory ovlivňující průběh sorpce

Proces adsorpce probíhá, dochází-li ke styku adsorbátu (tekutina) a adsorbentu (pevná látka). V uzavřeném systému se na povrchu adsorbentu zachycuje neustále narůstající množství molekul adsorbátu, kterého ubývá z roztoku až do ustanovení rovnováhy. Pro průmyslové aplikace technologie biosorpce je velmi důležité zkoumat účinnost odstranění kontaminantů daným biosorbentem. Znečišťující látka může zahrnovat různé typy biosorpčních procesů, které budou ovlivněny různými fyzikálními a chemickými faktory a budou určovat celkový výkon biosorpce daného sorbentu (tj. její spotřeba, specifčnost cíle, množství které bude odstraněno). Statická sorpce se soustřeďuje na studium faktorů, ovlivňujících biosorpci, které jsou důležité pro dosažení adsorpčního maxima biomasy. Hlavními faktory ovlivňující proces statické sorpce jsou:

- pH roztoku,
- teplota,
- iontová síla,
- vstupní koncentrace znečišťujících látek,
- vstupní koncentrace biosorbentu,
- velikost částic sorbentu (zrnitost),
- rychlost míchání,
- interakce jiné znečišťující látky.

Bylo zjištěno, že hodnota pH je jedním z nejdůležitějších faktorů, které mají vliv na adsorpci kovů, a výrazně ovlivňuje chemický povrch adsorbentů. Obecně platí, že čím se hodnota pH roztoku zvyšuje, tím se odstranění kationtů kovů zvyšuje, zatímco u aniontů kovů se snižuje. Zvyšování hodnoty pH umožňuje větší počet ligandů, které mají negativní náboj a díky tomu jsou kationty schopné se vázat. Optimální hodnota pH je pro sorpci kationtů menší, než 4,5 a pro sorpci aniontů je ideální pH v rozmezí hodnot od 1,5-4,0. Vazebná místa jsou při nižší hodnotě pH částečně protonizována, proto dochází ke zvýšení množství H_3O^+ na buněčné stěně sorbentu, což znemožňuje přístup kationtů. Snížením

hodnoty pH je možné uvolnit ionty z vazebného místa – této vlastnosti lze využít pro regeneraci sorbentu a obnovu kationtů. Při vyšších hodnotách pH se naopak zvyšuje negativní náboj povrchu sorbentu až do okamžiku, kdy jsou všechna příslušná místa deprotonována, což pomáhá adsorpci kationtů přítomných v roztoku. Tento parametr přímo souvisí se schopností kompetice vodíkových iontů s ionty kovů v aktivní látce na povrchu vybraného sorbentu a sorbovaného iontu. Pro optimální sorpci kontaminantů je vyžadováno neutrální nebo alkalické prostředí. Při nízkých hodnotách pH je sorpce toxických kovů relativně nízká z důvodu kompetice o sorpční místa s protony (H^+). Ovlivňování sorpce toxických kovů různými hodnotami pH je v rozdílných oblastech hodnot pH různý. Zatímco v oblasti kyselé hodnoty pH je nejdůležitějším procesem protonová konkurence, tak v oblasti slabě kyselé až neutrální hodnotě pH je nejdůležitějším procesem změna náboje sorbentu. Lze říci, že závislost sorpce prvků na hodnotě pH se odvíjí od toho, je-li prvek přítomný jako aniont, nebo kationt. S narůstající hodnotou pH se sorpce kationtů zvyšuje. Tento jev je způsobený zvyšujícím se záporným nábojem povrchu. Obecně platí, že biosorpce kovů zahrnuje komplexní mechanismy iontové výměny, chelatace, adsorpce, fyzikálními silami a zachycení iontů. V závislosti na hodnotě pH vodního roztoku, se charakteristické skupiny (například hydroxylové, karboxylové, aminové) účastní vázání iontů kovů. [13, 20, 21, 22]

Hodnota pH ovlivňuje nejen speciace iontů kovů, ale také náboje na aktivních místech sorbentu. Změnou pH roztoku kovových iontů se také změní charakteristická skupina adsorbentu, jako jsou např. hydroxylové skupiny. [23]

Teplota ovlivňuje průběh biosorpce v menším rozsahu, než hodnota pH. Ideální je teplota od 10 do 35 °C. Vzhledem k větší náročnosti chlazení se ovšem používají teploty v rozmezí od 20 do 35 °C. Odstranění většiny adsorbovaných kontaminantů je exotermní proces, při kterém dochází k uvolňování tepla. Vyšší teplota obvykle zvyšuje účinnost odstranění adsorbátu prostřednictvím zvýšení jeho povrchové aktivity a kinetické energie. Nicméně vyšší teplota také může způsobit fyzické poškození biosorbentu, čili je obvykle žádoucí teplota odpovídající teplotě místnosti.

Na rozdíl od kontrolovaných laboratorních podmínek, obsahuje průmyslová odpadní voda různé znečišťující látky, včetně nežádoucího kontaminantu, který je potřeba z odpadní vody odstranit. Což je nevýhodou, neboť kontaminovaná průmyslová voda

neobsahuje pouze daný kontaminant, ale i spoustu dalších sloučenin nebo jejich derivátů, které mohou průběh sorpce narušit. V následující tabulce jsou shrnuty účinky jednotlivých faktorů na biosorpci. [5, 24, 25, 26, 27]

Tabulka 1: Popis faktorů a efektů na průběh biosorpce

faktory	efekt na průběh biosorpce
hodnota pH	při zvýšení hodnoty pH se zvyšuje odstranění kationtů kovů nebo základních barviv, ale snižuje se odstranění aniontů kovů nebo kyselých barviv
teplota	obvykle zvyšuje adsorpční odstranění znečišťujících látek zvýšením povrchové aktivity a kinetickou energii adsorbátu, může však dojít k poškození fyzikální struktury biosorbentu
iontová síla	snižuje se odstranění znečišťující látky kompetice s adsorbátem k vazebným místům v biosorbentu
vstupní koncentrace znečišťujících látek	zvyšuje se množství znečišťující látky na jednotku hmotnosti biosorbentu, ale snižuje jeho účinnost odstranění
vstupní koncentrace biosorbentu	snižuje množství odstranění znečišťující látky na jednotku hmotnosti biosorbentu, ale zvyšuje jeho účinnost odstranění
velikost částic biosorbentu	výhodné pro dávkové procesy (batch) vzhledem k vyšší povrchové ploše biosorbentu, je zde však riziko kvůli nízké mechanické pevnosti a ucpání povrchu
rychlost agitace	zvyšuje rychlost odstranění kontaminantu tím, že minimalizuje jeho odpor při přestupu hmoty, ale může dojít k fyzickému poškození struktury biosorbentu
interakce znečišťujících látek	pokud budou existovat ostatní znečišťující látky, které budou soutěžit s cílovými kontaminanty o vazebná místa nebo komplex s tím, že vyšší koncentrace jiné znečišťující látky sniží odstranění cílové znečišťující látky

Řada technologií je používána k sanaci mědi z odpadní vody. Adsorpce je nejatraktivnější volbou a vzhledem k dostupnosti levných biosorbentů je nákladově efektivní, udržitelná a šetrná k životnímu prostředí. Podle literatury je maximální adsorpční kapacita mědi v různých biosorbentech v pořadí řasy > zemědělství a lesy > houby > bakterie > aktivované uhlí. Nicméně na základě průměrné adsorpční kapacity může být uspořádání aktivované uhlí > řasy > bakterie > deriváty ze zemědělství a lesnictví > houby > biomasa kvasinek. Naměřené výsledky odstranění Cu^{2+} pomocí těchto biosorbentů byly nejlépe popsány Langmuirovým a Freundlichovým modelem. Zemědělské a odvozené lesní biosorbenty mají větší potenciál pro odstranění Cu^{2+} kvůli hromadné dostupnosti sorbentu a vícevrstvému chování adsorpce. [5]

3.2 Popis adsorpčních izoterem

O výzkum v oblasti modelování adsorpčních izoterem roste stále větší zájem. Například nelineární izotermy představují potenciálně ‚životaschopné‘ a výkonné nástroje, vedoucí ke zlepšení stavu v oblasti věd, zabývajících se procesem adsorpce. V současné době se vyvíjí výzkum v oblasti široké škály technologických úprav, zahrnující srážení, koagulaci, vložkování, sedimentaci, flotaci, filtraci, membránové procesy, elektrochemické techniky, biologické procesy, chemické reakce, adsorpci a iontovou výměnu. Středem zájmu se stala právě adsorpce, povrchový jev, který je považován za nejúčinnější, perspektivní a široce využívaný proces pro čištění odpadní vody. Ve snaze zkoumat nové adsorbenty pro adsorpci, je nezbytné stanovit nejvhodnější rovnovážný adsorpční stav, který je nezbytný pro spolehlivou predikci adsorpčních parametrů a kvantitativní srovnání adsorpčních průběhů v různých experimentálních podmínkách. Rovnovážné stavy, obecně známé jako adsorpční izotermy, popisují, jak jsou znečišťující látky v interakci adsorpčními materiály důležité pro optimalizaci adsorpčních mechanismů. [28]

Obecně platí, že adsorpční izoterma je křivka, popisující jev, kterým se řídí retence, mobilita nebo uvolňování látek z vodního média nebo porézního vodního prostředí, a to na pevné fázi při konstantní teplotě a hodnotě pH. Existuje široká škála rovnovážných izotermických modelů – nejznámější je Langmuir, Freundlich a Brunauer-Emmett-Teller, (BET). Dalšími modely jsou například Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins a Radke-Prausnit. Modely adsorpčních izoterem jsou formulovány z hlediska tří základních přístupů. První vysvětluje kinetickou povahu – adsorpční rovnováha je definována tak, že jde o stav dynamické rovnováhy, tedy že je hodnota adsorpce a desorpce stejná. Druhý přístup tvoří termodynamika, která může poskytovat rámec odvozování četných forem adsorpčních izoterem. Třetím přístupem je teorie potenciálu, která obvykle zprostředkovává charakteristickou křivku, tedy adsorpční izotermu. [28]

Současně s adsorpcí probíhá i opačný děj – desorpce, tak dlouho, dokud nenastane **adsorpční rovnováha** mezi naadsorbovaným množstvím látky a množstvím stejné látky v roztoku. **Adsorpční izoterma** je křivka popisující závislost adsorbovaného množství dané látky na koncentraci této látky v roztoku při konstantní teplotě. Adsorpční izoterma

je také rovnice, týkající se množství rozpuštěné látky adsorbované na povrchu pevné látky, a rovnovážné koncentraci rozpuštěné látky v roztoku za dané teploty.

Jak již bylo zmíněno výše, existuje několik modelů pro predikci rovnovážného stavu. Nicméně se používají tři nejčastější modely. Jedná se o model:

1. Langmuirův,
2. Freundlichův,
3. Brunauer, Emmet a Teller (BET).

Nejčastěji používanými modely izoterm jsou však Langmuir a Freundlich. Langmuirova izoterma má racionální základ a Freundlichova izoterma je vyjádřena empirickou rovnicí. [25, 29]

3.2.1 Langmuirova adsorpční izoterma

V roce 1916, Irving Langmuir navrhl adsorpční izotermu, která vysvětluje změnu adsorpce s tlakem.

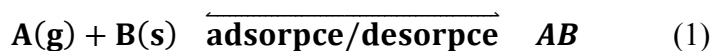
Langmuirova adsorpční izoterma vyjadřuje závislost mezi adsorbovaným množstvím látky na povrchu adsorbentu a na rovnovážné koncentraci v roztoku za dané konstantní teploty. Předpoklady tvoří:

1. každé adsorpční místo zachytí nanejvýše jednu částici (vytváří se pouze jedna vrstva tvořena molekulami – tzv. **monovrstvá adsorpce**);
2. adsorbované molekuly se nemohou vzájemně ovlivňovat a migrovat po povrchu adsorbentu;
3. pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu adsorbentu, tzn., že všechna adsorpční místa jsou navzájem ekvivalentní, mají stejnou energii a povrch adsorbentu je homogenní;
4. všechna volná místa mají na povrchu adsorbentu stejnou velikost a tvar;
5. dynamická rovnováha existuje mezi adsorbovanými molekulami a volnými molekulami.

Těchto pět bodů je však zřídka kdy splněno. Na povrchu totiž většinou existují nepravidelnosti a mechanismus adsorpce není vždy stejný pro první i poslední

adsorbovanou molekulu. Podmínka, která řiká, že se při maximální adsorpci formuje pouze jedna (mono) vrstva, je nejproblematictější, neboť molekuly se velmi často adsorbují i na vytvořenou monovrstvu.

Obecně lze průběh izotermy vyjádřit rovnicí 1:



kde:

- $A(g)$ je neadsorbovaná plynná molekula,
- $B(s)$ je neobsazený povrch sorbentu
- na AB se adsorbuje plynná molekula.

Langmuirova adsorpční izoterma (rovnice 2) se vyjadřuje podle vzorce

$$a = a_{max} \cdot \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r} \quad (2)$$

a = množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu (mg g^{-1}),

a_{max} = množství adsorbované látky potřebné k pokrytí povrchu monovrstvou (mg g^{-1}),

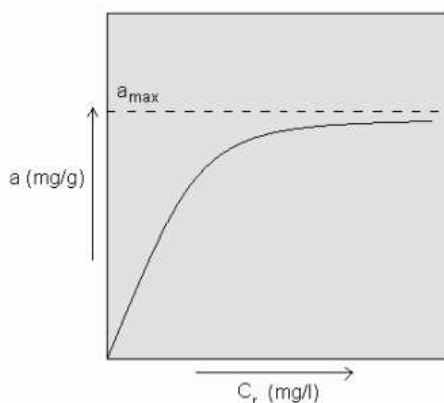
b = konstanta závislá na teplotě adsorpce (l/mg),

c_r = rovnovážná koncentrace látky v roztoku (mg l^{-1}).

Je-li oblast velmi **nízkých koncentrací roztoku**, jedná se o lineární závislost ($b \cdot c_r \ll 1$) (rovnice 3):

$$a = a_{max} \cdot b \cdot c_r \quad (3)$$

Je-li oblast velmi **vysokých koncentrací roztoku** ($b \cdot c_r \gg 1$), adsorbované množství se blíží limitní hodnotě $a = a_{max}$. [30, 31, 32]



Obrázek 1 Průběh Langmuirovy izotermy (www.pivokonsky.wz.cz, převzato a upraveno)

Na základě teoretických úvah vychází Langmuirova adsorpční izoterma z kinetické teorie plynů. Adsorpce pozůstává ze dvou protilehlých procesů a to kondenzací molekul kontaminantů na pevném povrchu a odpařování/uvolňování (desorpci) molekul kontaminantů z povrchu zpět do kapalně fáze. Míra kondenzace závisí na odkrytém povrchu adsorbentu, který je k dispozici pro kondenzaci. Na začátku, kdy je celý povrch odkryt, je míra kondenzace velmi vysoká, ale protože je povrch pokrýván stále více a více, rychlost kondenzace se postupně snižuje. Naopak rychlost desorpce závisí na zakryté ploše kontaminantem. Rovnováha nastává ve fázi, kdy se rychlost kondenzace rovná rychlosti uvolňování – nastává adsorpční rovnováha. Míra kondenzace závisí také na tlaku a počtu molekul vázaných na jednotku plochy, která je úměrná tlaku. Matematicky vzato, jsou-li a a b konstanty, jejich hodnota závisí na povaze kontaminantu (adsorbátu), povaze pevného adsorbentu a teplotě. Jejich hodnoty mohou být stanoveny z experimentálních dat. Langmuirova teorie jednovrstvé adsorpce je platná pouze při nízkých tlacích a vysokých teplotách. Nastane-li zvýšení tlaku nebo snížení teploty, jsou vytvářeny další vrstvy. Tento proces vedl k modernímu pojetí vícevrstvé adsorpce. [33]

Při adsorpci se mezi adsorbovanou vrstvou a kapalnou fází dříve, či později vytvoří rovnováha. Adsorpční izotermu můžeme graficky vyjádřit jako množství plynu adsorbovaného na povrch adsorbentu při různých tlacích plynů.

Langmuir využil myšlenky, že za rovnováhy je rychlost, kterou molekuly adsorbují, úměrná rychlosti, kterou se molekuly z povrchu desorbují. [32]

Při studiu heterogenních sil z hlediska Gibbsova zákona fází se často pohlíží na každou fázi jako na dokonale homogenní, mající ve všech místech stejné složení.

Ve skutečnosti se na rozhraní každých dvou fází vytváří tzv. **mezifáze**, v níž je koncentrace složek jiná, než uvnitř fází. Rozdílné vlastnosti této mezifáze jsou podmíněny existencí tzv. mezipovrchových sil. Dochází-li vlivem těchto sil ke zvyšování hodnoty koncentrace některé složky, vzhledem k její koncentraci uvnitř fáze, je řeč o adsorpci. [32]

Z rovnice 4 je patrné, že pro nízké koncentrace, kdy lze člen ωc proti 1 zanedbat, je adsorbované množství přímo úměrné koncentraci ($a = a_m \omega c$ – přímkový úsek začátku křivky). Při velkých koncentracích lze zanedbat jedničku oproti členu ωc , neboť v této oblasti koncentrací je povrch adsorbentu prakticky zcela zaplněn. Adsorbované množství a již není na koncentraci závislé a dosahuje své maximální hodnoty a_m ($a = a_m$, část křivky limitující ke konstantní hodnotě a_m).

$$a = \frac{a_m \omega c}{1 + \omega c} \quad (4)$$

- $a =$ hmotnost naadsorbované látky (mg g^{-1}),
 $c =$ koncentrace látky v roztoku (mg l^{-1}),
 $a_m, \omega =$ konstanty (a_m souvisí s velikostí povrchu adsorbentu – hmotnost látky potřebné k úplnému pokrytí povrchu adsorbentu o jednotkové hmotnosti monomolekulární vrstvou adsorbátu) (l/mg). [25]

3.2.2 Freundlichova rovnice adsorpční izotermy

Freundlichova rovnice adsorpční izotermy je vztah, popisující neideální a reverzibilní adsorpci, která není omezená vytvořením monovrstvy. Tento empirický model může být aplikován na vícevrstvou adsorpci s nerovnoměrným rozdělením adsorpčního tepla a afinitami přes heterogenní povrch. Původně byl tento model izotermy určen pro adsorpci na AC, což ukazuje, že poměr rozpuštěné látky adsorbátu v daném množství adsorbentu nebyl konstantní v roztoku, která měl různé koncentrace. V tomto pohledu je adsorbované množství shrnuto adsorpcí na všech místech, z nich má každé vazebnou energii. Silnější vazebná místa jsou obsazena dříve, než se adsorpce energie exponenciálně sníží. [28]

Adsorpční izotermy lze popsat rovnicí, kterou jako první popsali v roce 1894 Freundlich a Küster. Jedná se o empirický vzorec, který je platný pro plynné adsorbáty.

Freundlichova rovnice (rovnice 5) adsorpční izotermy:

$$a = kp^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

a = váhové (či molární) množství plynu naadsorbované za rovnovážného stavu na 1 g adsorbentu;

p = tlak adsorbátu;

k, n = empirické konstanty pro konkrétní pár adsorbent – adsorbát při dané teplotě.

Funkce má tzv. **asymptotické maximum** – se vzrůstající teplotou roste adsorbované množství mnohem pomaleji a pro dosažení adsorpčního maxima je potřeba vyššího tlaku. [32]

3.2.3 Metoda BET

Metoda BET je jednou z nejpoužívanějších rovnic, kterou se popisuje průběh adsorpčních izoterem a bere v potaz vícevrstvou adsorpci. Metoda BET je zkratkou autorů Brunauer–Emmett–Teller. BET rozšiřuje Langmuirovu teorii, která popisuje monovrstvou adsorpci na povrchu sorbentu s tím rozdílem, že bere v potaz vícevrstvou adsorpci. BET rovnice předpokládá, že se první vrstva adsorbátu sorbuje podle Langmuirova adsorpčního modelu na další vrstvy. Průběh metody BET je popsán v následující rovnici 6.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_x}{(1-x)(1-x+C_x)} \quad (6)$$

kde je:

x = relativní tlak (rovnovážný tlak vztažený k tlaku nasycené páry adsorbátu při dané teplotě),

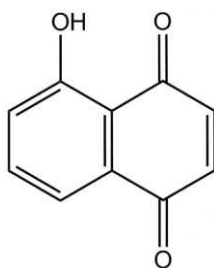
C = konstanta související s adsorpčním teplem adsorbátu v první vrstvě a jeho kondenzačním teplem V – množství adsorbátu (mmol g⁻¹),

V_m = množství adsorbátu potřebné pro vytvoření monomolekulární vrstvy (mmol g⁻¹). [28]

4 POPIS SORBENTU OŘEŠÁKU KRÁLOVSKÉHO (*JUGLANS REGIA*)

Ořeřák královský (*Juglans regia*) je původním stromem našeho kontinentu. Jedná se o vysoký strom s velkými, sytě zelenými lichozpeřenými listy. Květy jsou jehnědy. Jeho plody jsou vlašské ořechy, mající tvrdou skořápku. Kůra a listy ořeřáku se používají pro své svíravé, projímavé a detergentní účinky pro léčbu kožních chorob, zejména ekzémů, oparů a kožních vředů. Tradiční medicíny doporučují kůru rovněž pro léčbu syfilis a parazitóz. Zevně lze kůru použít jako tzv. *rubefaciens*, což je látka dráždicí pokožku a sliznice, způsobující jejich prokrvení – díky tomuto mechanismu se ohraničí zánět a urychlí jeho průběh léčby. Zralé ořechy jsou významným zdrojem vitamínů skupiny B a jejich lisováním lze získat velmi kvalitní rostlinný olej. [34]

Slupky ořechu se používají pro přírodní barvení látek. *Juglans regia* a další příbuzné, jako např. *J. cinerea*, *J. nigra*, americké pekany *Carya illinoensis* a hikory *C. ovata*, obsahují zejména ve slupce ořechu volný juglon a jeho glykosid (popřípadě glukosid trihydroxynaftalenu), který po oxidaci a hydrolýze přechází na juglon $C_{10}H_6O_3$ – tmavé barvivo, používající se pro barvení na odstíny růžové a hnědé. Toto naftochinonové barvivo je známé také jako nucin. nebo juglandová kyselina. Barvivo krystaluje jako žlutooranžové krystaly (λ_{\max} 420 nm) a je rozpustné v alkoholu, benzenu a etheru, avšak velmi málo ve vodě. Žlutooranžové krystaly se působením alkálií rozkládají a zabarvují do tmavofialové barvy. Barvivo juglon je mírně toxické, nicméně se používá pro stabilizaci nealkoholických nápojů, do šamponů a opalovacích krémů. [34, 35, 36]



Obrázek 2 Barvivo juglon $C_{10}H_6O_3$ (www.phyproof.phytolab.de) 2017

Kateřina Štefániková: Možnosti využití odpadů z ořešáku královského (*Juglans regia*) k odstranění mědi z vodní matrice.

V následující tabulce 2 je uveden stručný botanický přehled *Juglans regia*.

Tabulka 2 Botanický souhrn ořešáku královského (www.priroda.cz, 2017, převzato a upraveno)

třída	vyšší dvouděložné (<i>Rosopsida</i>)
řád	bukotvaré (<i>Fagales</i>)
čeleď	ořešákovité (<i>Juglandaceae</i>)
rod	ořešák (<i>Juglans</i>)
druh	ořešák královský
latinský název	<i>Juglans regia</i>
hlavní znaky	listnatý, opadavý strom, hladká šedá borka, tuhé vejčité listy
rozšíření	celá Evropa (v ČR Morava a SZ Čechy), Malá a střední Asie, Severní Amerika
výška	20-25 m, někdy až 45 m
dobu květu	duben, květen
délka života	průměrně 100 let, někdy až 300 let
půda	výživná, vlhká – ne trvale promáčená, humózní
květ (četnost)	samičí květy po 2-5, samčí jehnědy
plod	peckovice s peckou (ořech s dužnatým oplodím)
ochrana	téměř ohrožený

4.1 Chemické složení dřevěné skořepiny ořeřáku královského

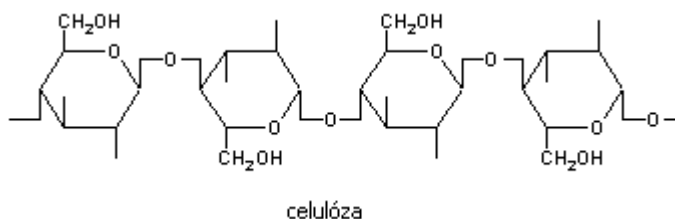
Biomasa je definována jako hmota rostlinného či živočišného původu. V současné době se pod pojmem biomasa zjednodušeně označuje pouze rostlinná biomasa, kterou lze využít pro energetické účely. Obecně je dřevo hmota organického původu, která je tvořena třemi základními složkami, které mají charakteristické vlastnosti a významně ovlivňují vlastnosti dřevní hmoty. Jedná se o:

- celulosu,
- hemicelulosu,
- lignin.

Dalšími doprovodnými látkami jsou extraktivní látky (sacharidy, glykosidy, tuky, vosky, pryskyřice, barviva a anorganické látky).

Biomasa obsahuje primárně biopolymery, v menší míře pak terpenoidy a lipidy. Biopolymery dřeva se skládají převážně z celulosy (40-50 % hmotnosti sušiny dřeva), hemicelulosity (20-30 %) a ligninu (20-30 %). Vedle glukosy jsou v polysacharidovém řetězci hemicelulosity i další monosacharidy, zejména mannosu, galaktosu, xylosu a arabinosu. [37]

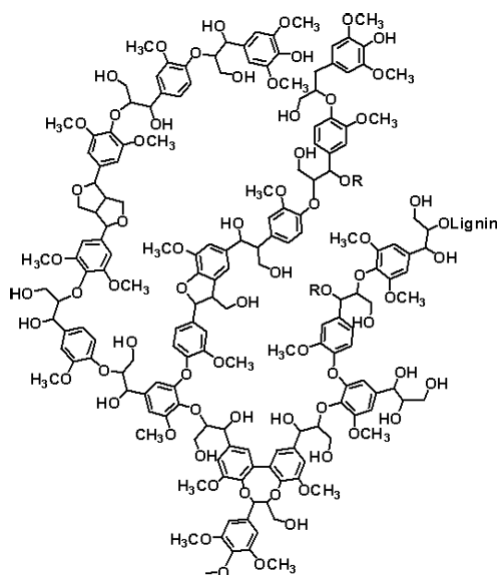
Celulosa je polysacharid $(C_6H_{10}O_5)_n$, tvoří cca 50 % veškeré dřevní hmoty a je hlavní stavební jednotkou rostlinných buněčných stěn. Jde o makromolekulární látku vzniklou z produktu listů – glukosy. Celulosa je polysacharid skládající se z beta-glukosy. Celulosa (obrázek 3), jehož molekula je tvořena lineárním polymerním řetězcem, obsahujícím cca 7 000-12 000 monomerů D-glukosy. Glukosové jednotky spolu tvoří lineární řetězec nerozpustný ve vodě.



Obrázek 3 Strukturní vzorec celulosy (www.oskole.sk, 2017)

Hemicelulosa jsou makromolekulární látky, které vznikají z cukrů. Obdobně jako celuloza jsou hemicelulosa vláknitého charakteru, ovšem vlákna jsou podstatně kratší – to je důvod, proč mají hemicelulosa nižší pevnost a hůře odolávají chemikáliím. Štěpí se v kyselinách i zásadách na jednoduché cukry, glukosu, galaktosu, xylosu. Dřevo obsahuje v průměru 22-28 % hemicelulosa.

Lignin lze označit na rozdíl od výše dvou zmíněných jako amorfni látku. Ve dřevě je jeho obsah zastoupen ve 26-35 %. Lignin je obtížně definovatelná makromolekulární směs, obsažená ve dřevní hmotě. Lignin (obrázek 4) listnatých stromů obsahuje ve zvýšeném množství sinapylalkohol – rozkládá se za vzniku syringolu a jeho derivátů (kyselina syringová, syringacetone, syringaldehyd). Základní stavební jednotkou ligninových polymerů jsou p-kumaryl-, koniferyl- a sinapylalkoholy. Po celuloze je nejhojněji zastoupeným polymerem buněčné stěny rostlin a je charakteristický tím, že vyplňuje mezery mezi celulosou a hemicelulosami. Více ligninu obsahují listnaté stromy, kde vyztuřuje stěny rostlinných buněk. Listnaté dřeviny jsou proto těžší, ale po ohřátí jsou plastičtější a tvárnější. [37, 38, 39, 40]



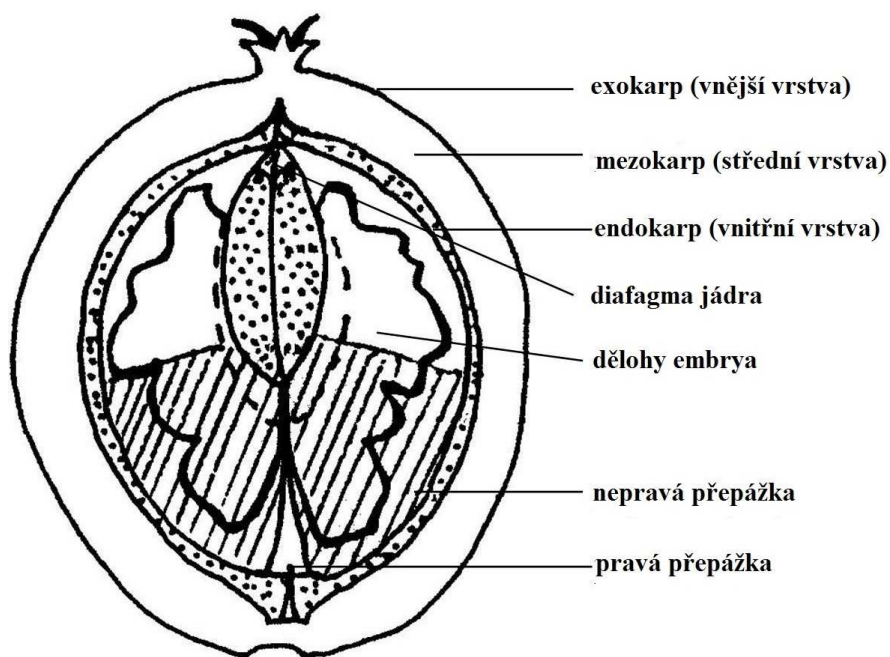
Obrázek 4 Strukturní vzorec ligninu (www.icfar.ca, 2017)

4.2 Plod ořeřáku královského

Plodem ořeřáku královského (*Juglans regia*) je nepravá peckovice, která se skládá z obalu a jádra. Obal plodu je složen ze zdřevnatělé vnitřní vrstvy – skořápky, ze střední silné šťavnaté tkáně a z vnějšího tenkého obalu. Ve skořápce je jeden plod – ořech.

Skořápka (obrázek 5) se skládá ze dvou vrstev, vnitřní vrstva je slabší a přirůstá k ní vnější vrstva, která je pokrytá sítí vrásek a rýh. Ty dávají skořápce charakteristický povrch. Tloušťka skořápky je různá, hrubě zbrázdněné skořápky však mají negativní vliv na velikost jádra. [41, 42]

Jádro je čtyřdílné, díly jsou od sebe odděleny zdřevnatělými přepážkami. Skládá se ze zárodku, který je bohatý na olej, a semenného obalu. [42]



Obrázek 5 Řez plodem ořeřáku královského (kiwi.mendelu.cz, převzato a upraveno, 2017)

5 MĚĎ

Měď (Cu^{2+}) (obrázek 6) je přírodní prvek, převážně používaný v aplikacích průmyslové výroby. Jde o velmi běžnou látku, vyskytující se běžně v životním prostředí a šíří se dále prostřednictvím přírodních jevů. Ve velké míře je využívána v elektrotechnickém průmyslu, ve fungicidech a protihnilobných nátěrech. Ve vysokých koncentracích je toxická pro člověka, způsobuje rakovinu a podporuje oxidaci. Ionty mědi mohou mít alarmující účinky ve vodním prostředí, snadno se zachytávají na organických a anorganických hmotách, v závislosti na hodnotě pH roztoku. [43]



Obrázek 6 Měď (*Cuprum*)

Měď je jedním z nejvíce toxických těžkých kovů pro živé organismy a jedním z nejrozšířenějších toxických kovů v životním prostředí. Ve skutečnosti je měď nezbytná pro lidský život i zdraví, ale stejně jako u všech ostatních toxických kovů, je potencionálně toxická při vysokých koncentracích. Nadměrný příjem mědi u člověka vede k závažnému poškození sliznic, rozsáhlému poškození kapilár, jater a ledvin, poškození centrálního nervového systému a následné depresi, podráždění gastrointestinálního traktu a případným nekrotickým změnám v játrech a ledvinách. WHO doporučuje maximální přijatelnou koncentraci Cu^{2+} v pitné vodě $1,5 \text{ mg l}^{-1}$. Z toho důvodu je nezbytně nutné měď z vodních roztoků odstraňovat, ovšem proces odstranění Cu^{2+} může být technicky náročný a nákladný. Je zásadní vyvinout a vybrat metodu, který by měla být nejen efektivní a hospodárná, ale také snadno proveditelná. Znečištění mědi vzniká obvykle z těžby mědi, výroby a tavení mosazi, galvanického průmyslu a nadměrnému používání agrochemikálií, obsahujících báze mědi.

Bylo zjiřtěno, že adsorpce může být efektivní a ekonomický způsob s vysokým potenciálem pro odstranění, využití a recyklaci iontů mědi z odpadní vody. [8, 44]

5.1 Mineralogie mědi

Měď tvoří kastrovitě krystalky, dráty, destičky a keříky. Je kovově černá, kujná. Tvrdost nerostu = 3, hustota (mědi v přírodě) je $8,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Vyskytuje se zejména v cementační zóně ložisek mědi, i hydrotermální. V ČR ojedinělé nálezy v Podkrkonoší, v Příbrami, na Slovensku Nandráž a Smolnák, ve světě v Kanadě (Hořejší jezero), na Urale (Bogoslovsk, Mědnorudjansk) a mnoha dalších. Jde o jeden z prvních kovů, které člověk poznal a využíval. Hlavními rudami, které měď obsahují, jsou azurit, bornit, chalkosin, chalkopyrit, kuprit a malachit. Z větší části se měď nachází v rudách ve formě sulfidů a z menší části ve formě oxidů. V přírodě lze měď nalézt také jako čistý kov. [44, 45]

5.2 Chemie mědi

Ve sloučeninách se měď vyskytuje s oxidačním číslem I, II a III. Jako sloučeninu mědi s oxidačním číslem I. lze uvést například oxid měďný Cu_2O , kyanid měďný CuCN , sulfid měďný Cu_2S a halogenidy. Příkladem mědi v oxidačním čísle III je oxid měditý (Cu_2O_3) nebo komplexní sůl hexafluorměditan draselný $\text{K}_3(\text{CuF}_6)$. Měď s oxidačním číslem III vytváří měditany a všechny tyto sloučeniny jsou nestabilní a velmi snadno redukují na sloučeniny měďnaté. [46]

Měď se v přírodních vodách vyskytuje jako kation Cu^{2+} v rozpustných karbonátových a hydroxidových komplexech. Ve významné míře je vázaná i ve formě chelátových komplexů, především s polyfosforečnany. V podzemní a povrchové vodě se měď vyskytuje v nepatrných množstvích (desítky $\mu\text{g l}^{-1}$). [47]

Vzhledem k tomu, že enzymy mědi jsou nezbytné pro všechny formy života, mohou problémy vznikat, jsou-li enzymy v nedostatečném či nadbývajícím množství. Přebytek mědi se hromadí v játrech a nejtoxičtější forma mědi se zdá být ve formě Cu^{2+} . Toxicita je velmi závislá na hodnotě pH, uvádí se, že pro ryby je toxičtější při nižších hodnotách pH. [48]

Vzhledem ke snadné komplexaci mědi jsou formy výskytu ve vodách značně rozmanité. V rozpuštěných formách výskytu se vyskytuje nejen jednoduchý iont Cu^{2+} , ale také hydroxokomplexy $[\text{CuOH}]^+$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ a dále

uhličitánové komplexy $[\text{CuCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CO}_3)\text{OH}]^-$ a $[\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]^{2-}$. V organicky neznečištěných vodách se může vyskytovat karbonatokomplex $[\text{CuCO}_3(\text{aq})]^0$, který se projevuje jako dominantní rozpuštěný komponent. Velmi stabilní jsou aminokomplexy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ až $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ a kyanokomplexy $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ a $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. Oba komplexy se do odpadní vody dostávají především z galvanického průmyslu. Málo stabilní je sulfatokomplex $[\text{CuSO}_4(\text{aq})]^0$ a skupina chlorokomplexů $[\text{CuCl}]^0$, $[\text{CuCl}]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$. [49]

Osud elementární mědi ve vodě je složitý a ovlivněný hodnotou pH, rozpuštěným kyslíkem a přítomností oxidačních činidel a chelatačních látek nebo iontů. Adsorpce mědi závisí na povaze povrchu adsorbentu a rozdělení Cu^{2+} v roztoku, který je závislý především na hodnotě pH systému. [50, 51]

Povrchová oxidace mědi produkuje Cu^+ a ion se následně oxiduje na ionty mědi Cu^{2+} . Cu^+ , amonné a chloridové měďné komplexy, které se vytvářejí, jsou ve vodním roztoku stabilní. V nekontaminované vodě je běžnější měď ve stavu Cu^{2+} , kteří tvoří komplexy s hydroxidovými a uhličitánovými ionty. Tvorba nerozpustného malachitu $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ je hlavním faktorem v regulaci hladiny volných iontů Cu^{2+} ve vodních roztocích. Cu^{2+} je hlavním druhem ve vodě, které dosahují hodnoty pH do 6,0; při hodnotě pH 6,0-9,3 převažuje vodný CuCO_3 a při pH 9,3-10,7 převažuje vodný $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]_2$. Rozpuštěné ionty mědi se odstraňují z roztoku buď sorpcí na jíly, minerální látky, organické pevné látky, anebo vysrážením. Měď se silně adsorbuje na hliněné hmoty způsobem, který je závislý na hodnotě pH a adsorpce se zvyšuje přítomností částic organických materiálů. Měď vypouštěná do odpadní vody se soustřeďuje v kalech během čištění vody. Různé studie vyplavování kalů ukazují, že měď není mobilní. Volné ionty mědi jsou chelátovány huminovými kyselinami a vícemocnými organickými anionty.

Nejdůležitější analytické metody pro detekci mědi ve vodě jsou například:

- atomová adsorpční spektrometrie (AAS) s detekcí plamene,
- grafitové pece atomové adsorpční spektrometrie (GFAA),
- emisní spektrometrie s indukčně vázaným plamenem (ICP-OES),
- hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

ICP-MS metoda má nejnižší detekční limit ($0,02 \text{ g l}^{-1}$), metoda AAS má nejvyšší ($20 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). Detekční limity pro ostatní techniky jsou v rozmezí od $0,7$ do $3 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Měření rozpuštěné mědi vyžaduje filtraci vzorku, protože výsledky nefiltrovaných vzorků zahrnují částice rozpuštěné a nerozpuštěné mědi. Jednoduché kolorimetrické metody pro měření mědi jsou sice k dispozici, ale neměly by být používány, je-li požadována citlivost metody. US EPA zřídila limit $50 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ praktické meze stanovitelnosti pro měď.

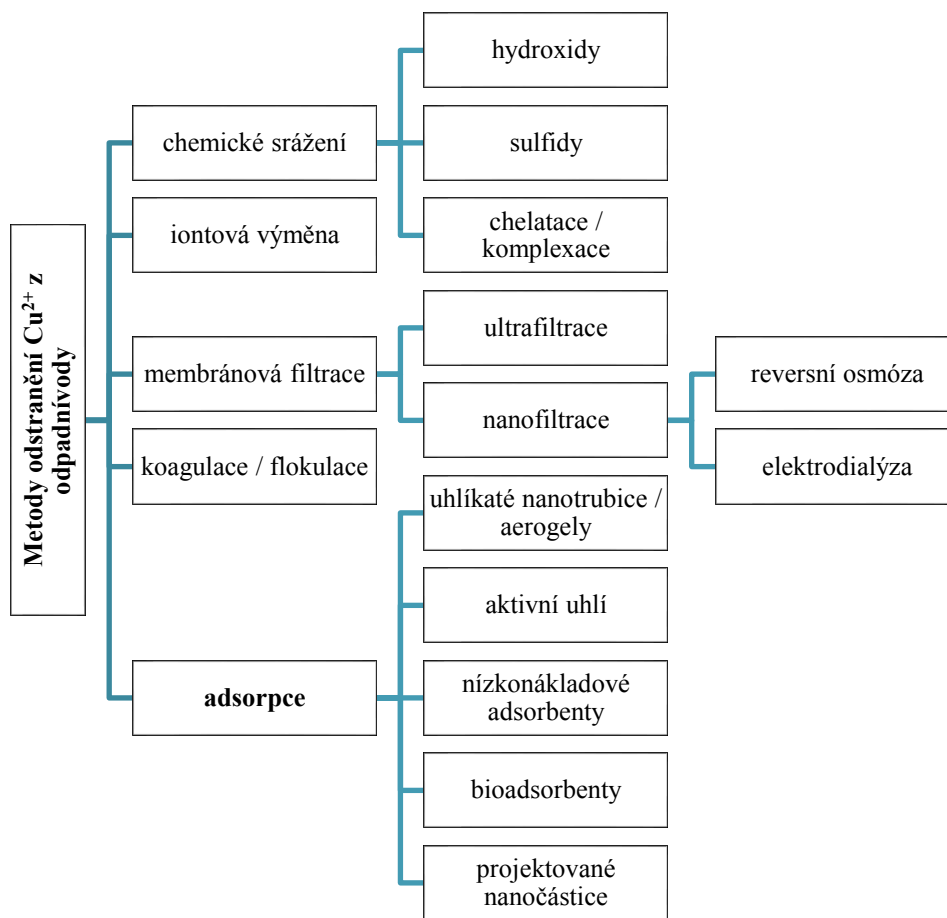
Měď se vyskytuje v povrchové a podzemní vodě, mořské a pitné vodě ve formách komplexů nebo částic. Podle amerických studií je koncentrace mědi v povrchové vodě je v rozmezí od $0,0005$ do 1 mg l^{-1} . Podle ATSDR byla stanovena střední hodnota mědi na $0,01 \text{ mg l}^{-1}$. Ve Spojeném Království je průměrná koncentrace mědi v řece Stour $0,006 \text{ mg l}^{-1}$ (rozmezí hodnot bylo od $0,003$ - $0,019 \text{ mg l}^{-1}$).

Koncentrace mědi v pitné vodě se velmi liší v důsledku změn vodních vlastností, jako je například hodnota pH, tvrdost vody a dostupnost mědi v distribučním systému. Vyplývá to z řady studií z Evropy, Kanady a USA. Tyto studie ukazují, že hladina mědi se v pitné vodě může pohybovat v rozmezí od $\leq 0,005$ do $>30 \text{ mg l}^{-1}$. Primárním zdrojem znečištění pitné vody je koroze ve vnitřním měděném potrubí. [52]

5.3 Běžné metody pro odstranění mědi z průmyslové odpadní vody

Velké množství technologií bylo upraveno a praktikováno tak, aby byla zajištěna bezpečnost životního prostředí proti mědi obsažené v průmyslové odpadní vodě. Každá technologie má své výhody i nevýhody. [13]

Metody, kterými lze Cu^{2+} z odpadní průmyslové vody odstranit, jsou uvedeny na následujícím obrázku (obrázek 7):



Obrázek 7 Schéma metod pro odstraňování Cu^{2+} z odpadní průmyslové vody

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

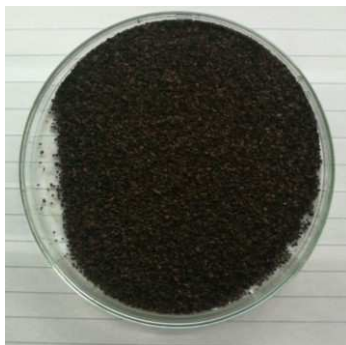
Tato studie je prosperující snaha o využití zemědělské odpadní biomasy (skořápek) ořeřáku královského (*Juglans regia*). Ořeřák královský (*Juglans regia*) se používá hlavně v potravinářském průmyslu a jeho skořepina je vyhozena jako odpadní produkt, který nemá žádnou ekonomickou hodnotu.

Veškeré experimenty byly provedeny v chemické laboratoři Institutu environmentálního inženýrství VŠB-TUO. V praktické části se zaměřuji na průběh, podmínky a vyhodnocení procesu adsorpce. Následující kapitoly praktické části se zabývají:

- přípravou biosorbentu a jeho zrnitostní úpravou,
- metodikou chemické aktivace sorbentu,
- metodikou kinetiky adsorpce,
- metodikou podmínek adsorpce,
- metodikou adsorpčních izoterem.

6.1 Metodika přípravy biosorbentu

V prvním kroku přípravy biosorbentu bylo zapotřebí zajistit jeho optimální zrnitost. Jelikož směs vzorku *Juglans regia* obsahovala různě velké částice, musela se směs namlít v laboratorním mlýnu typu IKA A 11 basic, aby bylo dosaženo optimální zrnitosti, se kterou se následně pracovalo. Jelikož i po namletí směs obsahovala různě velké částice, prosévala se přes laboratorní analytické síto Retsch (Německo). V procesu síťování se dělila zrnitostní frakce na požadované velikosti částic, a to <0,5 a 0,5-1 mm (obrázek 8). V následující kapitole 6.2 Metodika chemické aktivace sorbentu je popsán další krok experimentální části diplomové práce.



Obrázek 8 Sorbent *Juglans regia* o zrnitosti 0,5-1 mm

6.2 Metodika studie chemické aktivace sorbentu

Po zrnitostní úpravě sorbentu *Juglans regia* následovala chemická aktivace. Jako aktivační činidlo se použil 1 mol·l⁻¹ roztok hydroxidu sodného (1 l na 50 g sorbentu). Po přidání aktivačního činidla se vzorkovnice vložily na míchání do laboratorní třepačky typu IKA KS 4000i control (Německo) po dobu 30 min, při 180 ot min⁻¹. Po uplynutí této doby se vzorky zfiltrovaly přes filtrační papír o hustotě 84 g·m⁻², přemyly destilovanou vodou na vymytí přebytečného aktivačního činidla až do neutrální hodnoty pH. Následovalo vysušení v laboratorní sušičce při teplotě 75 °C do konstantní hmotnosti. Vyšší teplota by mohla vzorek poškodit. Pro zjištění účinnosti sorpce se používal i neaktivovaný sorbent.

6.3 Metodika studie kinetiky adsorpce

Po mechanické a chemické úpravě sorbentu se zjišťovala kinetika adsorpce. Kinetikou adsorpce lze zjistit dobu expozice, při které dojde k nejvyšší adsorpční účinnosti a ustavení adsorpční rovnováhy mezi biosorbentem a sorbátem. Navážil se 1,000 ± 0,003 g již vysušeného vzorku a následně se k němu přidalo 50 ml modelového roztoku, který měl koncentraci 100 mg l⁻¹. Vzorkovnice se opět daly míchat do laboratorní třepačky typu IKA KS 4000i control (Německo). Doba kontaktu byla různá, z nastudované literatury byly vybrány časy od 10 do 180 min. Po uplynutí těchto časů se vzorky zfiltrovaly přes filtrační papír o hustotě 84 g·m⁻². Tímto způsobem se získal filtrát (obrázek 9), ve kterém se následně přidáním dalších chemických činidel stanovovala hodnota mědi ve spektrofotometru DR 2800 - Hach, při vlnové délce λ 435 nm.



Obrázek 9 Proces přefiltrování již aktivovaného sorbentu hydroxidem sodným

6.4 Metodika studie optimálních podmínek sorpce

Nejdůležitější podmínkou, která se u sorpce sledovala, byla hodnota pH. Z kinetiky adsorpce byl zvolen nejlepší čas, při kterém došlo k nejvyšší účinnosti adsorpce, dále nejlepší zrnitost sorbentu a aktivační činidlo. Proces odstraňování probíhal stejným způsobem, jako při kinetice adsorpce a to tak, že se navážil do vzorkovnice $1,000 \pm 0,003$ g sorbentu a přidalo se 50 ml modelového roztoku Cu^{2+} za použití pufrů pro udržení hodnoty pH. Hodnota pH byla zvolena na základě nastudované literatury v rozmezí 4,0-7,0.

6.5 Metodika studie adsorpčních izoterem

Pro stanovení adsorpčních izoterem byly vybrány nejlepší (ideální) podmínky ze všech měření. Dále byl vybrán čas z kinetiky adsorpce, při kterém bylo dosaženo rovnovážného stavu adsorpce. Pro vyhodnocení adsorpčních izoterem byly brány v potaz také různé koncentrace modelového roztoku, v hodnotách od 100 do 1 000 mg l^{-1} . K popisu naměřených výsledků byl použit Langmuirův a Freundlichův adsorpční model izoterem a ze získaných dat se sestavily lineární a nelineární grafy pro každý model.

6.6 Metodika stanovení mědi

V normách ČSN, EN a ISO, nejsou popsány metody, výhradně určené pro stanovení mědi ve vodě. V normě *TNV 75 7426 - Jakost vod - Stanovení mědi bezplamenovou technikou*, je sice popsán postup pro stanovení mědi metodou AAS, ale tato norma je v návrhu pro zrušení, poněvadž jsou k dispozici podobné techniky, které zahrnují nejen samotné stanovení mědi ve vodě, ale i ostatní kovy podle určitých provozních podmínek. Pro stanovení mědi jsou popsány metody, které jsou použitelné pro stanovení mědi oproti dalším kovům a to volbou vhodných provozních podmínek.

Ve studiích, zabývajících se odstraněním mědi za ideálních podmínek, se vždy musel připravit modelový roztok mědi s koncentrací 100 mg l^{-1} . Modelový roztok se připravil tak, že bylo naváženo 0,251 g síranu měďnatého (CuSO_4) do odměrné baňky o objemu 1 l, která se po rysku doplnila destilovanou vodou. Spektrofotometrickým stanovením se vždy ověřila vstupní koncentrace roztoku. Pro výpočet se používala vždy reálná hodnota vstupní koncentrace. Při studiu izoterem byl připraven zásobní roztok, jehož koncentrace byla 1 000 mg l^{-1} a ředil se na požadované koncentrace 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800,

900 a 1 000 mg l⁻¹. Byla-li potřebná určitá hodnota pH roztoku, tak se navážka síranu měďnatého (CuSO₄) rozpouštědla v příslušném pufru.

Spektrofotometrické stanovení mědi probíhalo podle metody HACH [53]. Princip metody pro stanovení Cu²⁺ spočívá s reakcí dikupralu v kyselém prostředí s ionty Cu²⁺ při které vzniká žluto-oranžově zabarvený komplex (obrázek 10). Měření absorbance může následovat ihned po uplynutí reakční doby. Metodou HACH se může stanovovat obsah mědi v rozsahu od 0,01 až 1 mg l⁻¹ bez ředění. Vzniknuté zabarvení, které je k vidění (obrázek 11), se měřilo na spektrofotometru HACH DR2800 (fa HACH LANGE GmbH, Německo) při vlnové délce λ 435 nm v kyvetě s optickou dráhou 2 cm.



Obrázek 10 Vzorky před stanovením Cu²⁺ ve spektrofotometru.



Obrázek 11 Vzorek před stanovením Cu²⁺ ve spektrofotometru.

6.7 Metodika vyhodnocení výsledků

Všechny experimenty byly provedeny třikrát, vždy ve stejný den. Veškerá shromážděná data představují střední hodnotu z třech nezávislých měření. Percentuální chyba výsledků byla maximálně do hodnoty $\pm 3 \%$. Pomocí programu Microsoft Excel 2013 byla provedena statistická analýza dat. Korekce na možnou sorpci Cu^{2+} na vnitřním povrchu vzorkovnic byly realizované za podobných podmínek, a to tedy na koncentraci, teploty, hodnotě pH, rychlosti třepání a doby sorpce. Slepé vzorky se stanovovaly stejným způsobem za stejných podmínek, avšak bez přítomnosti sorbatu.

Pro vytvoření grafických závislostí a výpočtů v rámci jednotlivých studií (adsorpční izotermy a kinetické modely) byl použit program Microsoft Excel 2013. Platnost modelů byla vyhodnocená na základě stanovení koeficientu R_L . Pokud byla hodnota korelačních koeficientů R^2 větší, než 0,950, pak byly tyto korelační koeficienty R^2 považovány jako vyhovující pro popis studovaného parametru.

7 VÝSLEDKY

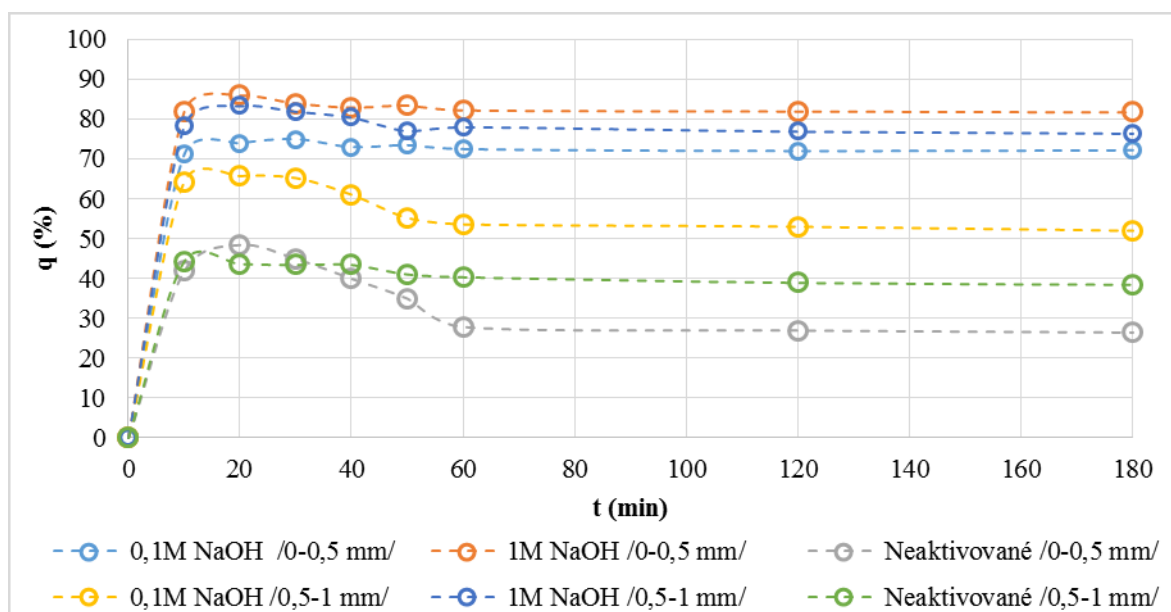
V následujících podkapitolách jsou shrnuty výsledky z laboratorního měření kinetiky adsorpce, hodnoty pH, Langmuirova a Freundlichova modelu adsorpčních izoterem. Výsledky jsou doplněny o grafy pro lepší přehlednost a orientaci ve výsledcích.

7.1 Výsledky kinetiky adsorpce

Z adsorpční kinetiky se zjiřtuje nejlepší koncentrace aktivačního činidla a zrnitost sorbentu, nejlepší expoziční čas a čas při ustanovení rovnováhy. Pro kinetiku adsorpce bylo použito 6 vybraných vzorků, které byly aktivovány různě koncentrovaným hydroxidem sodným. Konkrétně se jednalo o:

- 0,1M NaOH /0-0,5 mm/ - **světle modrá křivka**
- 0,1M NaOH /0,5-1 mm/ - **žlutá křivka**
- 1M NaOH /0-0,5 mm/ - **oranžová křivka**
- 1M NaOH /0,5-1 mm/ - **tmavě modrá křivka**
- neaktivovaný sorbent /0-0,5 mm/ - **šedá křivka**
- neaktivovaný sorbent /0,5-1 mm/ - **zelená křivka**

Na následujícím obrázku 12 jsou zobrazeny výsledky studia kinetiky adsorpce.



Obrázek 12 Souhrnný graf průběhu adsorpční kinetiky, účinnost v čase.

Z obrázku 12 lze vyčíst, že adsorbent o velikosti 0-0,5 mm, aktivovaný 1 mol l^{-1} NaOH (červená křivka) popisuje průběh adsorpce ze všech vzorků nejlépe. Maximální adsorpční kapacita q byla v čase 20 min 86 % ($4,3 \text{ mg g}^{-1}$).

Adsorbent o velikosti 0,5-1 mm, znázorněný světle modrou křivkou, aktivovaný $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH, měl maximální adsorpční kapacitu q v čase 20 min 83,4 %. Tento adsorbent se ukázal jako druhý nejúčinnější.

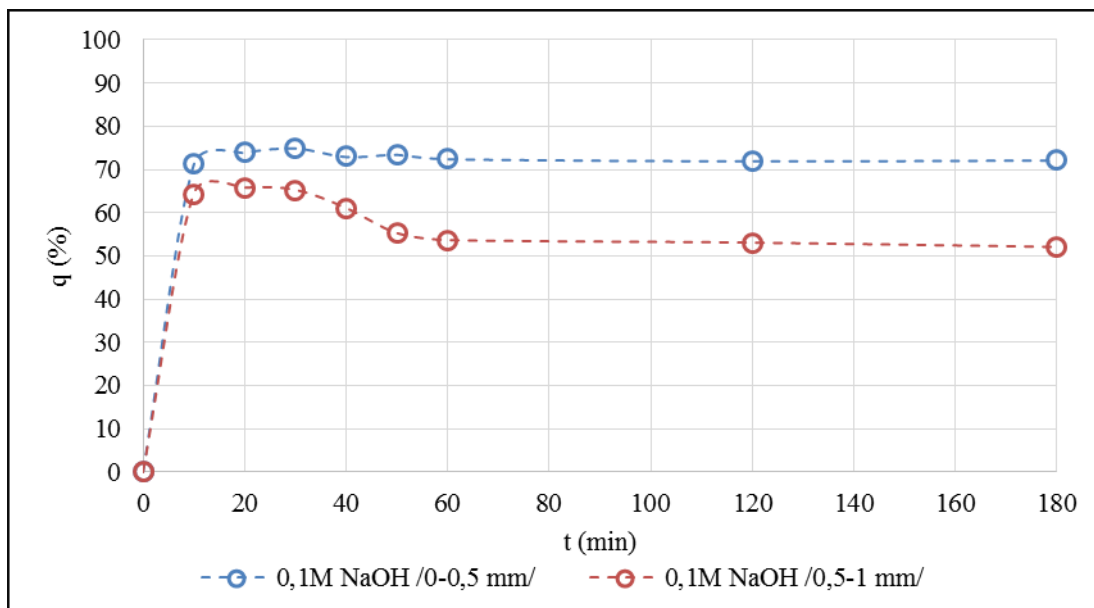
Adsorbent o velikosti 0-0,5 mm, aktivovaný $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH, tmavě modrou křivkou, měl maximální adsorpční kapacitu q v čase 20 min 74 %. Adsorbent této zrnitostní frakce se ukázal jako třetí nejúčinnější.

Adsorbent o velikosti 0,5-1 mm, aktivovaný $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH, znázorněný fialovou křivkou, měl maximální adsorpční kapacitu q v čase 20 min 65,7 %.

Co se týče obou neaktivovaných sorbentů, oba dva měli adsorpční maximum pod 50 %. Neaktivovaný adsorbent o velikosti 0,5-1 mm, znázorněný zelenou křivkou, měl maximální adsorpční kapacitu q v čase 10 min 44,4 % a neaktivovaný adsorbent o velikosti 0-0,5 mm, znázorněný oranžovou křivkou, měl maximální adsorpční kapacitu q v čase 20 min 48,5 %.

Rovnováha nastala u všech vzorků, jak aktivovaných, tak neaktivovaných, po 60 min času.

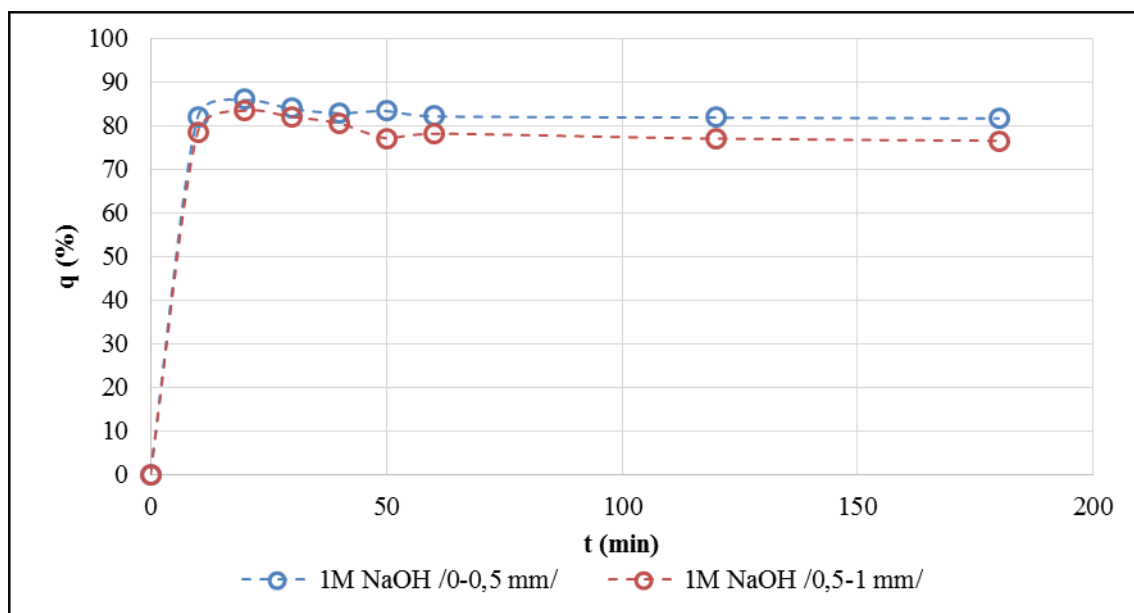
Na následujícím obrázku 13 je znázorněn průběh kinetiky adsorpce pro $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH při zrnitosti sorbentu 0-0,5 mm a 0,5-1 mm.



Obrázek 13 Srovnání 0,1M NaOH na rozdílné zrnitostní frakce

Z obrázku 13 je patrné srovnání 0,1 mol l⁻¹ NaOH při rozdílně velké zrnitosti sorbentu. Modrá křivka znázorňuje aktivovaný sorbent o velikosti 0-0,5 mm, červená křivka popisuje průběh adsorpční kinetiky na aktivovaném sorbentu frakce 0,5-1 mm. Z grafu lze vyčíst, že vyšší účinnosti odstranění došlo při použití sorbentu o menší zrnitostní frakci, a to 0-0,5 mm. Oba aktivované sorbenty dosáhly maximální adsorpční kapacity po 40 min, přičemž maximální adsorpční kapacita $q = 75 \%$ byla pro 0-0,5 mm a $q = 65,7 \%$ pro 0,5-1 mm. Od 60 min nastal u obou frakcí rovnovážný stav.

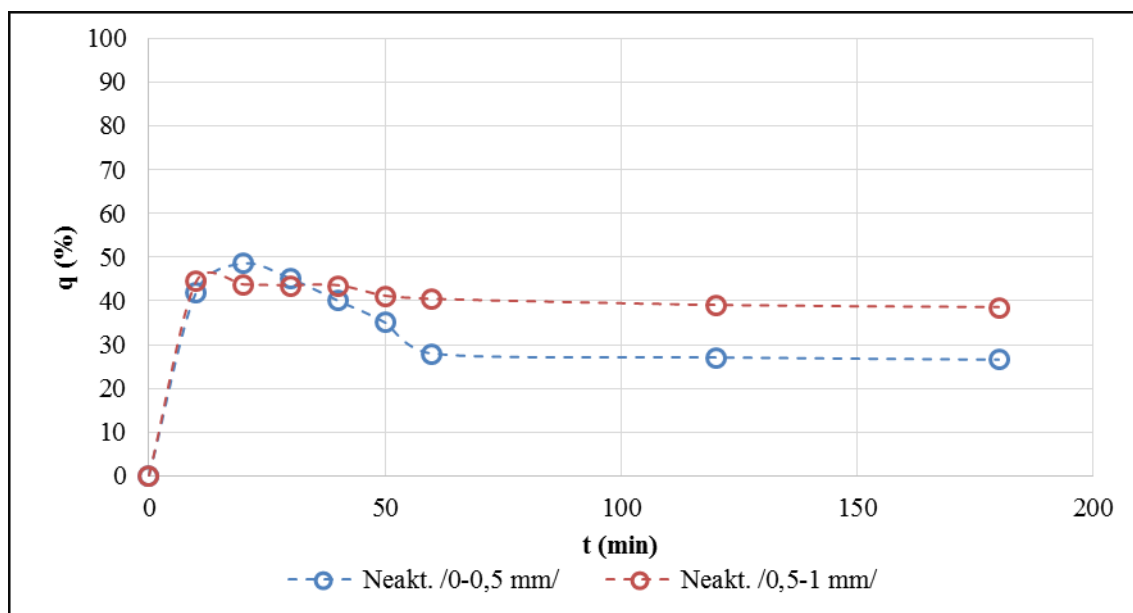
Na následujícím obrázku 14 je znázorněn průběh kinetiky adsorpce pro 1,0 mol l⁻¹ NaOH při zrnitosti sorbentu 0-0,5 mm a 0,5-1 mm.



Obrázek 14 Srovnání 1M NaOH na rozdílné zrnitostní frakce

Na obrázku 14 jsou srovnány adsorbenty aktivované 1,0 mol l⁻¹ NaOH. Opět jsou křivky rozděleny pro rozdílné zrnitostní frakce, a to na modrou křivku, znázorňující 0-0,5 mm sorbent a na červenou, znázorňující 0,5-1 mm sorbent. Je patrné, že obě zrnitosti měly vysokou adsorpční kapacitu, obojí se pohybují okolo $q = 83 \%$, nicméně u sorbentu o velikosti 0-0,5 mm (modrá křivka) byla maximální adsorpční kapacita větší – $q = 86 \%$ a u sorbentu 0,5-1 mm (červená křivka) bylo $q = 83,4 \%$. v čase cca 25 min. U obou sorbentů nastal rovnovážný stav po čase 60 min.

Na obrázku 14 je znázorněn průběh kinetiky adsorpce pro neaktivovaný sorbent při zrnitosti 0-0,5 mm a 0,5-1 mm.

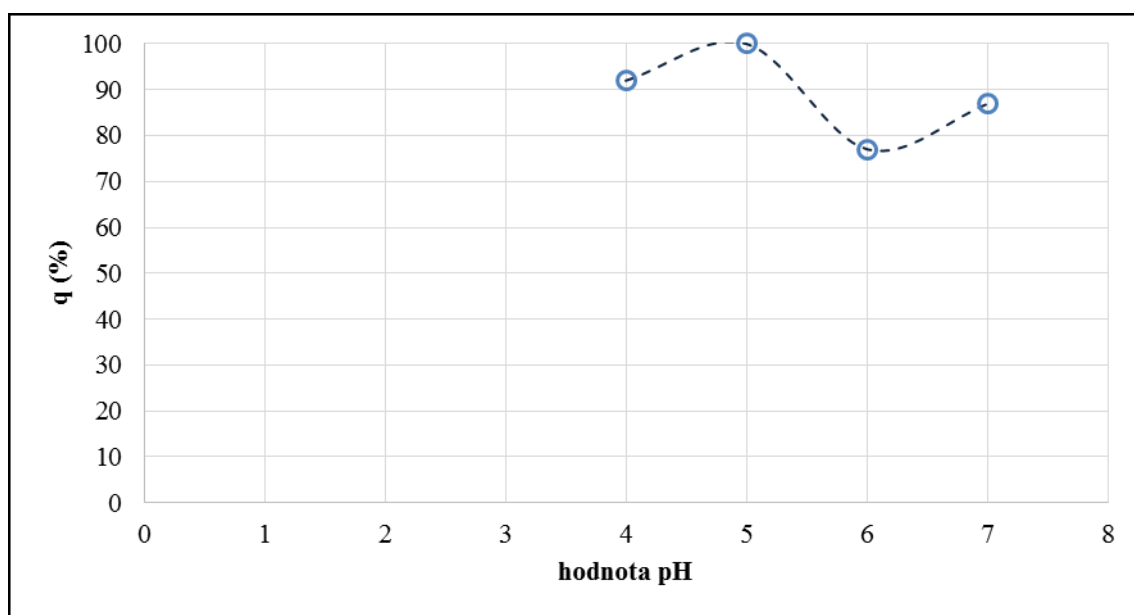


Obrázek 15 Srovnání neaktivovaného sorbentu na rozdílné zrnitostní frakce

Na obrázku 15 jsou znázorněny výsledky neaktivovaných sorbentů. Liší se od sebe pouze velikostí částic. Modrá křivka znázorňuje částice o velikosti 0-0,5 mm, červená křivka znázorňuje větší zrnitost – 0,5-1 mm. Je patrné, že bylo dosaženo o dost menší maximální adsorpční kapacity q , oproti aktivovaným sorbentům Rozdíl v průměru činí 30 %. Maximální adsorpční kapacita se pohybovala u 0-0,5 mm sorbentu v adsorpčním maximu $q = 48,5\%$ a u 0,5-1 mm sorbentu $q = 44,4\%$. Modrá křivka má prudký nárůst a prudší spád – adsorpční kapacita rostla a klesala rychle, zatímco u červené křivky je prudký nárůst a následné pozvolné dosažení rovnovážného stavu. Rovnovážný stav nastal u obou neaktivovaných sorbentů po čase 60 min.

7.2 Výsledky hodnoty pH

Při studiu vlivu hodnoty pH na průběh sorpce Cu^{2+} byly zvoleny pro experimenty rozsahy hodnot pH od 4,0 do 7,0. Pro zajištění konstantní hodnoty pH byly použity puřry. Na obrázku 16 je graficky znázorněný vliv hodnoty pH na odstranění Cu^{2+} použitím aktivovaného sorbentu.



Obrázek 16 Hodnota pH v závislosti na adsorpční kapacitě q

Z laboratorních výsledků byla zvolena optimální hodnota pH, při kterém bylo dosaženo 100 % odstranění mědi. Maximální adsorpční kapacita q nastala při hodnotě pH = 5,0. U ostatních hodnot pH (tabulka 3) byla adsorpční kapacita q následující:

Tabulka 3 Naměřené hodnoty adsorpční kapacity při studiu hodnoty pH

hodnota pH	adsorpční kapacita q (%)
4,5	92 %
5,0	100 %
6,0	77 %
7,0	87 %

7.3 Výsledky studia adsorpčních izoterem

Pro studium adsorpčních izoterem byly použity dva modely – Langmuirův a Freundlichův. Pro studii adsorpční rovnováhy byly použity podmínky z nejlepších výsledků jednotlivých dílčích experimentů zrnitostní frakce 0-0,5 mm aktivované v roztoku NaOH o koncentraci 1,0 mol l⁻¹, hodnota pH roztoku 5,0, rychlost míchání 150 ot min⁻¹ a dobou kontaktu 60 min. Vstupní koncentrace modelového roztoku měly hodnoty 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 a 1 000 mg l⁻¹. Naměřené výsledky se následně vyhodnocovaly Langmuirovým a Freundlichovým modelem v lineární a nelineární formě.

7.3.1 Langmuirův model adsorpční izotermy

V následující tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty, získané v experimentální části. Ze srovnání lze vidět, že experimentálně vyšla hodnota $q = 5,00 \text{ mg g}^{-1}$ mnohem lépe, než byla hodnota stanovena teoretická hodnota $q_{\max}=4,62 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabulka 4 Parametry Langmuirovy izotermy

Experimentální data	Teoretická data			
$q \text{ (mg/g)}$	$q_{\max} \text{ (mg/g)}$	$b \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	R_L	R^2
5,00	4,62	0,069	0,18	0,9975

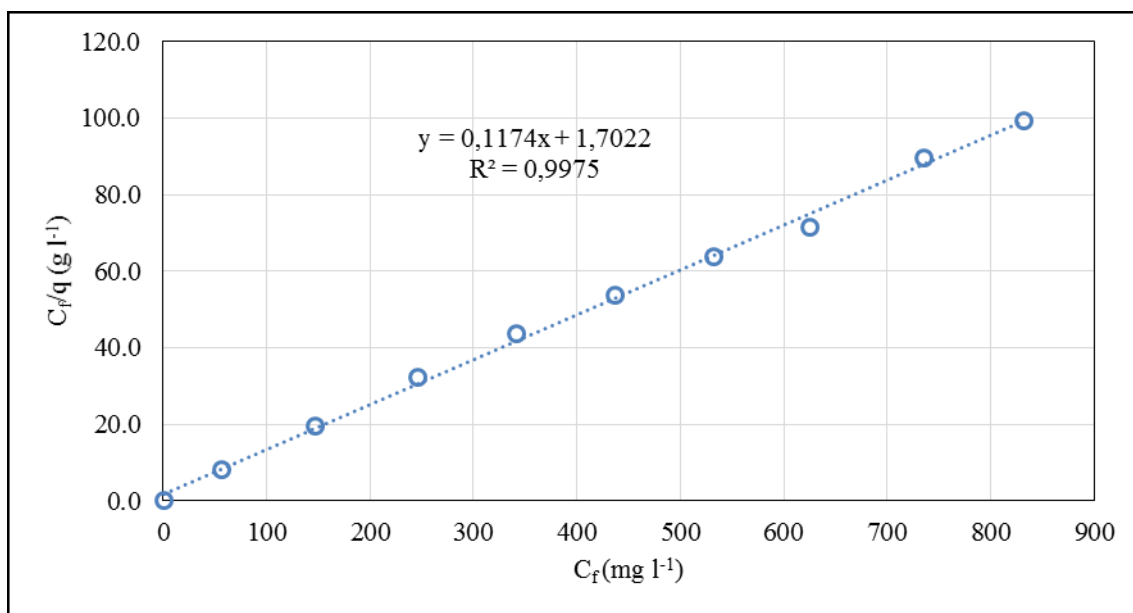
Legenda: q = adsorpční kapacita, q_{\max} = maximální adsorpční kapacita, b = Langmuirova konstanta,

R_L = separační faktor, R^2 = hodnota spolehlivosti

Langmuirova konstanta b se rovnala hodnotě 0,069 L mg⁻¹. Jedná se o energetické měřítko vzájemného působení mezi adsorbentem a adsorbátem.

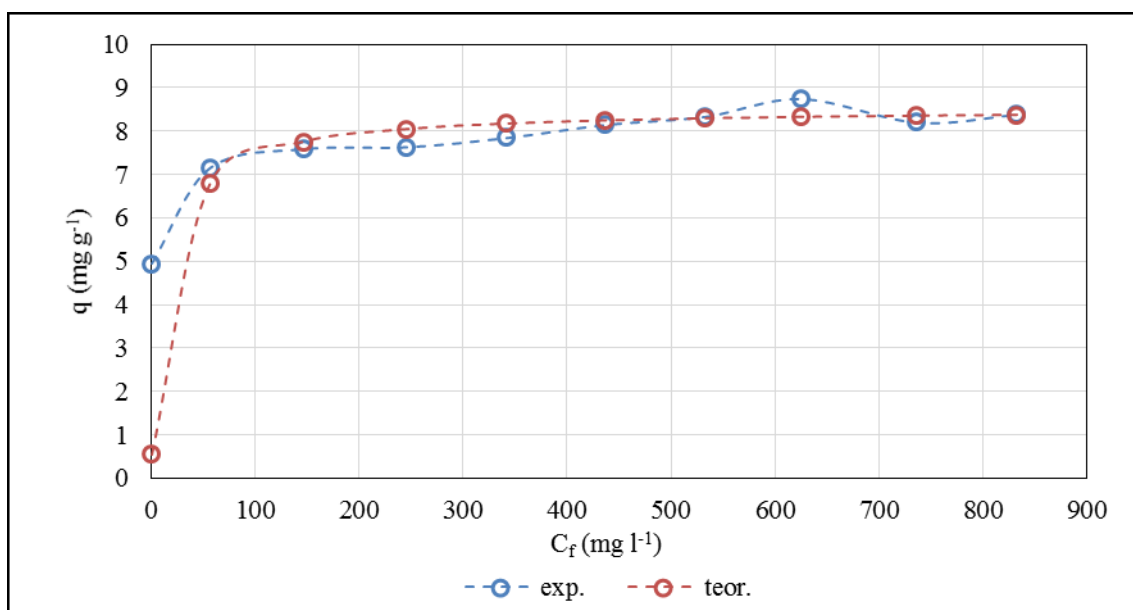
Důležitým parametrem je hodnota separačního faktoru R_L , pomocí kterého se určuje adsorpční schopnost adsorbentu. V tomto případě se jedná o hodnotu $R_L = 0,18$.

Na následujícím obrázku 17 je graficky znázorněn lineární průběh Langmuirovy adsorpční izotermy.



Obrázek 17 Lineární model Langmuirovy adsorpční izotermy

Výsledný tvar rovnice lineární regrese je ve tvaru $y=0,1174x + 1,7022$. Korelační koeficient $R^2 = 0,9975$ splňuje podmínku, která udává, že $R>0,950$, a z toho důvodu je vhodný pro popis adsorpční rovnováhy. Z lineární závislosti izotermy byly zjištěny konstanty linearizované formy, které se používají na konstrukci nelineární závislosti (Obrázek 18).



Obrázek 18 Nelineární průběh Langmuirovy adsorpční izotermy

Obrázek 18 znázorňuje nelineární průběh sorpce Langmuirovy izotermy. U experimentální křivky (modrá barva) začínala adsorpční kapacita na hodnotě 5,0 mg g⁻¹; zatímco u teoretické křivky (červená barva) začínala adsorpční kapacita na hodnotě 0,5499 mg g⁻¹. Obě křivky mají podobný průběh, u experimentální křivky je nárůst oproti teoretické křivce pozvolný. Na začátku průběhu adsorpce měla experimentální data nižší hodnoty než data teoretická, ale od poloviny průběhu procesu prokazovala experimentální data stejných, či vyšších hodnot. Nejvyšší hodnota adsorpční kapacity q byla pro experimentální data v hodnotě **8,75 mg g⁻¹** a pro teoretická data v hodnotě **8,32 mg g⁻¹**. Z toho vyplývá, že biosorbent *Juglans regia* je vhodný pro proces biosorpce.

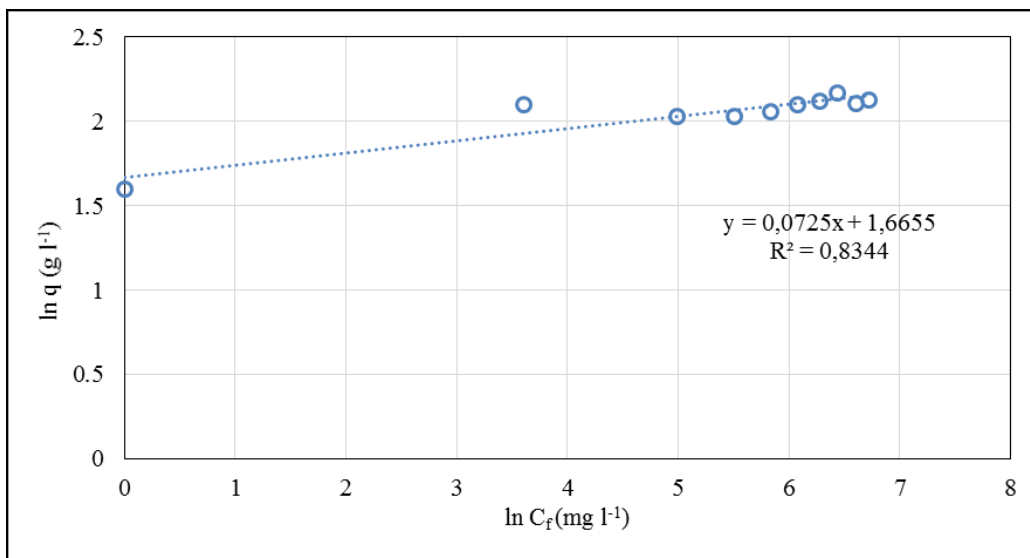
7.3.2 Freundlichův model adsorpční izotermy

V tabulce 5 jsou uvedeny parametry Freundlichovy lineární a nelineární izotermy. Opět lze vidět srovnání experimentálních a teoretických dat. V tabulce 5 je uvedená adsorpční kapacita q (mg l⁻¹), maximální adsorpční kapacita q_{max} (mg g⁻¹), Freundlichova konstanta n , empiricky stanovená konstanta $K_f((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$ a korelační koeficient R^2 .

Tabulka 5 Parametry Freundlichovy izotermy

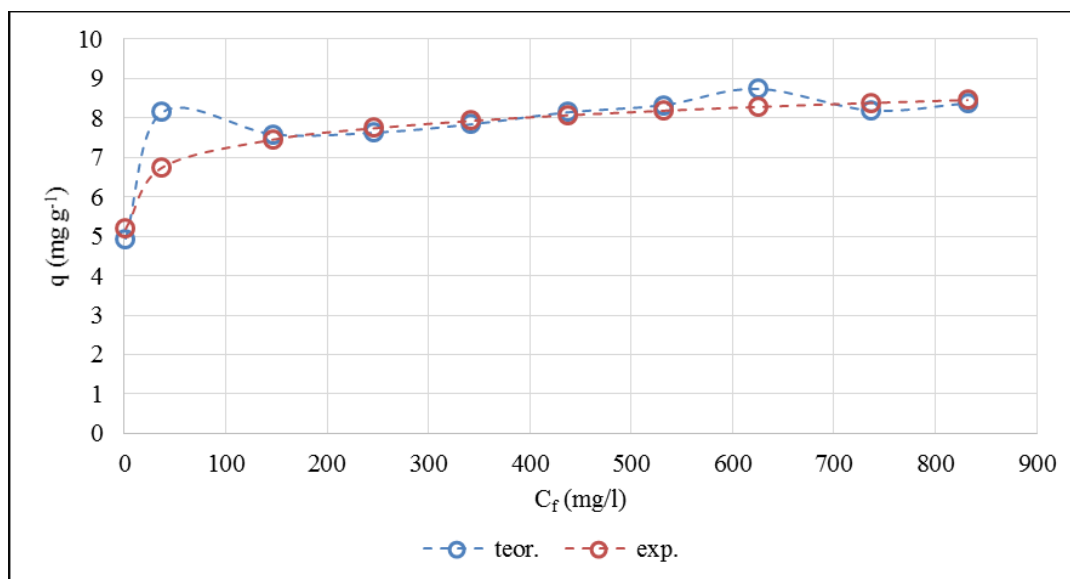
Experimentální data	Teoretická data			
q (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	n	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R^2
5,00	5,2	13,79	5,2	0,8344

Z tabulky 5 je patrné, že experimentální data byla v tomto případě nižší, než data teoretická. Freundlichové parametre (K_f a n) vypovídají o tom, jestli je povaha adsorpce příznivá, nebo nepříznivá. Hodnota konstanty K_f klesá s rostoucí teplotou, konstanta n je vždy >1 a s rostoucí teplotou se blíží hodnotě 1. Prudký sklon $n > 1$ (13,79), znamená, že intenzita adsorpce je dobrá (příznivá) při vysokých koncentracích, ale méně při nižších koncentracích. Vysoká hodnota K_f , svědčí o vysoké adsorpční schopnosti. I když je naměřená hodnota ($K_f = 5,2 (\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$) relativně nízká, znamená to, že adsorpce nebude až tak příznivá, čemuž nasvědčuje i nízký korelační koeficient R^2 (0,8344).



Obrázek 19 Lineární průběh Freundlichovy adsorpční izotermy

Na obrázku 19 pro lineární průběh Freundlichovy adsorpční izotermy lze vidět, že i korelační koeficient R^2 je nižší, dosahuje hodnoty 0,8344. Rovnice lineární regrese je ve tvaru $y = 0,0725x + 1,6655$. Adsorpční kapacita začínala v hodnotě 1,6966 mg g⁻¹ a od rovnovážné koncentrace kovu c_f v hodnotě 5,0 mg g⁻¹ nastal pozvolný lineární růst.



Obrázek 20 Nelineární průběh Freundlichovy adsorpční izotermy

V nelineární formě Langmuirovy izotermy teoretická data (modrá křivka) začínala v adsorpční kapacitě $q = 4,935$ mg g⁻¹ a experimentální data začínala na hodnotě $q = 5,2$ mg g⁻¹. Do koncentrace kovu 200 mg l⁻¹ měly obě křivky rozdílný růst, ale po překročení této hodnoty už měly skoro stejný průběh. Od koncentrace 600 mg l⁻¹ se experimentální hodnota zvýšila, nicméně poté zase klesla na úroveň teoretických dat.

8 DISKUZE

Obecně lze tedy říci, že největší význam při adsorpci má hodnota pH. U mnoha provedených analýz, týkajících se odstranění kationtů mědi z vodního roztoku, byl největší důraz kladem právě na hodnotu pH. Z provedených analýz výzkumnými pracovníky byla zvolena optimální hodnota 5,0 a tato hodnota byla potvrzena i při mé studii pro *Juglans regia*. Teplota může ovlivňovat proces adsorpce, ovšem je důležité, jaký je pro proces sorpce zvolen adsorbent. Některé procesy mohou probíhat při teplotách laboratorního prostředí (20-35 °C), ale jak již bylo dokázáno výše, adsorpce může probíhat účinně i při mnohem vyšší teplotě (např. 60 °C). Účinnost adsorpce se také odvíjí od kinetiky adsorpce, kdy po určitém čase dojde k ustálení rovnováhy. „Problémem“ je, že každý biosorbent má svou kinetiku adsorpce a neexistuje univerzální rovnice, která by ukazovala, po jaké době se kinetika ustálí a nastane rovnovážný stav. Z toho důvodu je nezbytné zkoumat všechny možné dostupné biosorbenty, aby se prohloubily informace o účinnosti odstranění toxických kovů a mohly se tak dále rozšiřovat technologie pro odstranění těchto kovů z odpadní vody.

Výsledky odstranění Cu^{2+} dosáhly své minimální hodnoty při hodnotě pH 4,0. K většímu odstranění Cu^{2+} došlo při zvýšení hodnoty pH z 4,0 na 5,0 a projevil se marginální klesající trend od hodnoty pH 6,0. Maximální hodnota adsorpce, kdy bylo odstraněno 100 % Cu^{2+} , byla při hodnotě pH 5,0. Při velmi kyselém pH byl celkový povrchový náboj na aktivních místech pozitivní a kovové kationty a protony „soutěžily“ o vazebná místa v buněčných stěnách, což mělo za následek nižší adsorpci kovu. Vzhledem k tomu, že se zvýšila hodnota pH, se zvýšila i adsorpční schopnost Cu^{2+} . I když se sorpce kovů zvyšuje se zvyšováním hodnoty pH roztoku, další zvyšování pH způsobilo pokles adsorpce v důsledku vysrážení hydroxylových kovů.

Ve studii odstranění iontů mědi z vodních roztoků na biosorbent sušených listů slunečnice, kterou se zabýval H. Benaissa at al [56], bylo zjištěno, že maximální sorpce mědi nastala při hodnotě pH 5,0-6,0. Při adsorpci kationtů mědi na dehydratované pšeničné otruby, kterou se zabýval Ahmet Özer at al [57], se zkoumala hodnota pH. Adsorpce probíhala nejúčinněji při hodnotě pH 5,0. Při nízkých hodnotách pH byly na povrchu adsorbentu hydroxylové ionty, které snižovaly interakci mědi s vazebnými místy pšeničných otrub většími odpudivými silami. Při hodnotách pH nad 5,0 byl pozorován

prudký nárůst adsorpce. To lze vysvětlit srážením iontů mědi v roztoku. Nad hodnotu pH 6,0 se nerozpustný hydroxid mědi začal srážet z roztoku a studie sorpce nebyla možná.

Elliot a Huang [56] zkoumali produkty hydrolýzy mědi v závislosti na hodnotě pH. Jejich výsledky dokazují, že dominantní druh mědi Cu^{2+} a CuOH je v rozmezí hodnoty pH 3,0-5,0, přičemž při hodnotě pH nad 6,3 se měď vyskytuje v nerozpustné formě $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Všechny experimenty probíhaly za stejné laboratorní teploty (20 °C). Také vstupní koncentrace byla jak v mém, tak u všech zmíněných experimentů stejná, tedy 100 mg l⁻¹.

Chemicky modifikované adsorbenty mají vždy vyšší adsorpční kapacitu, než chemicky nemodifikované, proto je potřeba sorbenty chemicky aktivovat. Například u experimentu sušených listů slunečnice, kterou se zabýval H. Benaissa at al. [57], byla provedena aktivace sorbentu 0,1 mol l⁻¹ HNO_3^- a 0,1 mol l⁻¹ NaOH, a u dehydrovaných pšeničných otrub, kterou se zabýval Ahmet Özer at al. [58], byl každý sorbent aktivován 0,1 mol l⁻¹ H_2SO_4 a 0,1 mol l⁻¹ NaOH. Důležitá je také zrnitost sorbentu. U sušených listů slunečnice byla velikost částic 0,5-3,15 mm, a pro experiment *Juglans regia* byla zrnitostní frakce 0-1 mm.

Je důležité zaměřit se i na vstupní hmotnost sorbentů a jejich zrnitostní frakce. Pro proces adsorpce autoři využívají různé navážky. Nejčastěji je to od 0,5-10 g. Často se při nižší navážce sorbentu dosáhne vyšší sorpční kapacity. Zvýšením navážky sorbentu se zvyšuje množství odstraněného kontaminantu v důsledku vyššího počtu vazebných míst. Ale v celkovém výsledku, když se porovná hmotnost zachyceného kovu na zvoleném adsorbentu vztáhnutého na miligram suché hmotnosti, je adsorpční kapacita poměrně nízká. Pro studium kinetiky adsorpce byla proto zvolena navážka $1,000 \pm 0,003$ g.

Rovnováha adsorpce je důležitá pro stanovení účinnosti adsorpce. Adsorpční rovnováha může být popsána pomocí adsorpčních izoterem. U všech výše zmíněných experimentů vyhovovala experimentální data Langmuirově izotermě. Z těchto výsledků lze usoudit, že jak sušené slunečnicové listy, tak skořepina *Juglans regia*, která byla schopná odstranit 86 % Cu^{2+} je vhodná jako biosorbent pro sorpci kationtů mědi.

Díky rozsáhlým výzkumům v oblasti sorpce bylo v posledních letech nalezeno velké množství biosorbentů, které prokázaly svou účinností jako vhodné pro odstranění toxických kovů z vodního prostředí. Biosorbenty jsou nejen díky své dostupnosti, ale také

Kateřina Šteřániková: Možnosti využití odpadů z ořeřáku královského (*Juglans regia*)
k odstranění mědi z vodní matrice.

nízkým nákladům a velké schopnosti regenerace skvělým prostředkem pro odstranění
toxických kovů z vodního prostředí.

9 ZÁVĚR

V teoretické části diplomové práce je zpracován současný stav řešené problematiky. Bylo zpracováno mnoho analýz, zabývajících se odstraněním kationtů mědi z vodního prostředí, avšak tyto analýzy jsou provedeny na různých rozdílných biosorbentech. Tyto sorbenty zahrnují např. borové šišky, čaj, irský rašeliník, přírodní vlákna, cukrovarské řízky a další.

Pro prohloubení této problematiky jsem se v diplomové práci věnovala studii adsorpce kationtů mědi Cu^{2+} na skořepinu ořeřáku královského (*Juglans regia*), který je levným, dostupným a odpadním produktem, avšak velmi schopným biosorbentem pro adsorpci toxického kovu.

Maximální adsorpční kapacita nastala po 20 min a $q = 86 \%$ ($4,3 \text{ mg g}^{-1}$). Rovnovážný stav adsorpce nastal po 60 min. Experimentální částí bylo zjištěno, že jako **nejvhodnější adsorbent pro sorpci Cu^{2+}** se ukázal **1 mol l^{-1} NaOH** aktivovaný sorbent o zrnitostní frakci **0-0,5 mm**. Dobrou adsorpční kapacitu měl ovšem i adsorbent aktivovaný 1 mol l^{-1} NaOH o zrnitostní frakci 0,5-1 mm, který měl hodnotu $q = 83,4 \%$, což je pouze o 2,6 % méně.

Výsledky experimentální části prokázaly, že adsorbenty aktivované 1 mol l^{-1} NaOH měly větší maximální adsorpční kapacitu, než adsorbenty aktivované 0,1 mol l^{-1} NaOH. Rozdíl mezi nejvyšší adsorpční kapacitou sorbentu aktivovaného 1 mol l^{-1} NaOH a nejvyšší adsorpční kapacitou sorbentu aktivovaného 0,1 mol l^{-1} NaOH byl celých 12 %.

U obou druhů neaktivovaných sorbentů byla maximální adsorpční kapacita menší, než je 50 %. Nejvyšší hodnota q dosahovala hodnoty 48,5 % po 20 min a to u sorbentu o zrnitostní frakci 0-0,5 mm.

V dalších experimentech, které by navazovaly na tuto diplomovou práci, by bylo vhodné vyzkoušet jinou zrnitostní frakci. Jako účinná se prokázala zrnitostní frakce 0-0,5 mm a proto by bylo vhodné zkusit ještě menší (např. 0,3 mm). Vzhledem k tomu, že se jako účinné aktivační činidlo ukázalo 1 mol l^{-1} NaOH, bylo by dobré, kdyby bylo provedeno srovnání se stejně silným aktivačním činidlem, akorát pro rozdílnou (v tomto případě menší) zrnitostní frakci. Výsledky prokázaly, že 0,1 1 mol l^{-1} NaOH neměly dostatečně silnou účinnost pro odstranění kationtů mědi Cu^{2+} , tudíž by se mohly pro další

experimenty vyzkoušet silnější aktivace, než je i 1 mol l⁻¹ NaOH. Také by bylo dobré v dalších experimentech potvrdit, jestli je optimální hodnota pH pro jiné zrnitostní frakce a silnější aktivační činidla stejná, nebo větší, než 5,0 a to za stejných laboratorních podmínek.

Další práce by se také mohly zabývat ionty mědi v jiných oxidačních stavech, aby byla problematika kationtů mědi zpracována pro všechny vyskytující se oxidační stavy ve vodě, aby byla provedena úplná optimalizace technologických procesů pro čištění odpadní vody a odstraňování kationtů mědi.

V dalších experimentech by se měl důraz klást na odstranění výskytu mědi s různými funkčními skupinami, které mohou být potenciálními kontaminanty vody.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WITEK-KROWIAK, Anna; SZAFRAN, Roman G.; MODELSKI, Szymon. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 2011, 265.1: 126-134.
- [2] TCHOUNWOU, Paul B., et al. Heavy metal toxicity and the environment. In: *Molecular, clinical and environmental toxicology*. Springer Basel, 2012. p. 133-164.
- [3] NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A. B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013, 10.2: 231-242.
- [4] VOLESKY, B.; NAJA, G. Biosorption: application strategies. In: *International Biohydrometallurgy Symposium*. 2005.
- [5] PARK, Donghee; YUN, Yeoung-Sang; PARK, Jong Moon. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010, 15.1: 86-102.
- [6] KRISHNANI, K. K.; AYYAPPAN, S. Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosic agrowastes. In: *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer New York, 2006. p. 59-84.
- [7] MACEK, Tomas; MACKOVA, Martina. Potential of biosorption technology. In: *Microbial Biosorption of Metals*. Springer Netherlands, 2011. p. 7-17.
- [8] NEBAGHA, Khaled C., et al. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions using low cost Moroccan adsorbent. Part II: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2015, 6.10: 2694-2702.
- [9] TONG, K. S.; KASSIM, M. Jain; AZRAA, A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Chemical engineering journal*, 2011, 170.1: 145-153.
- [10] NGAH, WS Wan; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 39.3: 521-530.

- [11] SENTHILKUMAR, P., et al. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 2011, 266.1: 63-71.
- [12] VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource technology*, 2006, 97.12: 1411-1419.
- [13] BILAL, Muhammad, et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 322-333.
- [14] HOLZBECHER, Závíš a Jaroslav CHURÁČEK. *Analytická chemie*. Bratislava: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., 1987, 664 s
- [15] PRUCEK, Robert. Rovnováhy na fázovém rozhraní - adsorpce. In: *Nebezpečné chemické látky a přípravky* [online]. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: http://chemikalie.upol.cz/skripta/fch/FazRov_ads.pdf
- [16] HOLZBECHER, Závíš a Jaroslav CHURÁČEK. *Analytická chemie*. Bratislava: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., 1987, 664 s
- [17] VOLESKY, B. *Sorption and biosorption*. 2003, 316 s. 1. ISBN 0-9732983-0-8.
- [18] Adsorbent. In: *Vítejte na Zemi...: multimediální ročenka životního prostředí* [online]. [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://www.vitejenazemi.cz/slovník/index.php?article=654>
- [19] BARTOVSKÁ, Ludmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Adsorbent. In: *Co je co v povrchové a koloidní chemii: Výkladový slovník* [online]. Vysoká škola chemicko-technologická [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/adsorbent.html
- [20] SENTHILKUMAR, P., et al. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 2011, 266.1: 63-71.
- [21] ŠEVČÍKOVÁ, Pavla . *Biosorpce*. Ostrava, 2012. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Eva Pertile.
- [22] SUROVKA, D. Application of low-cost sorbents for removing of sulphates and selected metals from water matrix: scientific monograph. Ed. 1st. Ostrava [i.e. Košice]: Technická univerzita v Košiciach, 2014, 41 s. ISBN 978-80-553-1843-1.

- [23] TONG, K. S.; KASSIM, M. Jain; AZRAA, A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Chemical engineering journal*, 2011, 170.1: 145-153.
- [24] KRISHNANI, K. K.; AYYAPPAN, S. Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosic agrowastes. In: *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer New York, 2006. p. 59-84.
- [25] VACULÍK, Jiř. *Obecná chemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, n.p., 1986, 304 s.
- [26] VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Yeoung-Sang. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances*, 2008, 26.3: 266-291.
- [27] BLINKOVÁ, Marie. *Dynamická sorpce kovů z vodných roztoků pomocí nízkonákladových biosorbentů*. Ostrava, 2015. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Iva Melčáková.
- [28] FOO, [5.5] KY; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156.1: 2-10.
- [29] Adsorption Equilibria. In: *Marmara University: Bilgi İşlem Daire Başkanlığı* [online]. s. 29 [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://mimoza.marmara.edu.tr/~zehra.can/ENVE401/3.%20Adsorption%20Equilibria.pdf>
- [30] Langmuir Adsorption Isotherm: Assumptions of Langmuir Isotherm. In: *Chemistry learning: Free Online Education Resource* [online]. [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://www.chemistrylearning.com/langmuir-adsorption-isotherm/>
- [31] PIVOKONSKÝ. Úprava podzemních a povrchových vod: Adsorpce při úpravě vody. In: *PŘEDNÁŠKY: Martin Pivokonský* [online]. 2017, s. 33 [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: http://www.pivokonsky.wz.cz/UV/uprava_vod_8.pdf
- [32] PECHOUŠEK, Jiř. *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu* [online]. 2010, , 19 [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>
- [33] Study Material, Chemistry, Surface Chemistry, Langmuir-Adsorption Isotherms: The Langmuir-Adsorption Isotherms. In: *EMedical prep* [online]. [cit. 2017-04-19]. Dostupné

z: <http://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/langmuir-adsorption-isotherms.html>

[34] ARNDT, Tomáš. Ořeřák královský (*Juglans regia*). In: *CELOSTNIMEDICINA.CZ: Informační server o zdraví, z pohledu celostní, přírodní a alternativní medicíny*. [online]. 2009 [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <https://www.celostnimedicina.cz/oresak-kralovsky-juglans-regia.ht>

[35] BABULA, Petr a kol. LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY: CHROMATOGRAFICKÉ STANOVENÍ NAFTOCHINONŮ V ROSTLINÁCH. *Chem. listy*. 2006, (100), 6.

[36] ČOPÍKOVÁ, Jana a kol. PŘÍRODNÍ BAREVNÉ LÁTKY. *Chem. listy*. 2005, (99), 14.

[37] KŘŮMAL, Zbyněk a kol. VYUŽITÍ ORGANICKÝCH MARKERŮ PRO IDENTIFIKACI ZDROJŮ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ. *Chem. listy*. 2012, (106), 8.

[38] Ekologické produkty z celulózy: Co je to vlastně celulóza? In: *EKO-PLASTY.CZ: produkty z BIO rozložitelných materiálů* [online]. [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://www.eko-plasty.cz/produkty-z-celulozy/>

[39] Chemické složení dřeva: Celulosa. In: *Dřevo centrum: - komplexní informace o dřevě a jeho použití* [online]. [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://drevo.celyden.cz/slozeni-vlastnosti-dreva/chemicke-slozeni-dreva>

[40] *Lignin* [online]. In: . [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-002_v1/hesla/lignin.html

[41] Hladík F. a kol., Malá pomologie 4, 1. vydání, Praha, SZN, 1966, 321 s.

[42] Šobek J., Ořeřák a jeho pěstování, 1. vydání, Praha, ČSAV, 1958. 336 s.

[43] WAN, Meng-Wei, et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80.3: 891-899.

[44] *Všeobecná encyklopedie v osmi svazcích. 5 m/o.* Praha: Diderot, 1999. ISBN 80-902555-2-3.

[45] KOMÍNKOVÁ, Dana. *Ekotoxikologie*. 1. dotisk. Praha 6: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2011, 156 s.

- [46] Měď. In: *Periodická tabulka: Měď* [online]. [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/29.html>
- [47] MAKOVNÍKOVÁ, Jarmila, BARANČÍKOVÁ, Gabriela, Danica FAZEKAŠOVÁ at al. *CHÉMIA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA*. Prešov: Prešovská univerzita, 2009. ISBN 978-80-555-0082-9.
- [48] DEMIRBAŞ, Özkan, et al. Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of hazardous materials*, 2008, 153.1: 677-684.
- [49] STRNADOVÁ, Nina. Odstraňování sloučenin mědi a zinku z vod adsorpcí na hydroxidu hořečnatém. *Chem. listy*. 2006, (100), 5.
- [50] EREN, Erdal. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159.2: 235-244.
- [51] Supporting documentation to the Guidelines. In: *World Health Organization* [online]. [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/annex.pdf
- [52] *Copper in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality* [online]. In: . 2004 [cit. 2017-04-05].
- [53] HACH : Water Analysis Handbook, 3rd ed. *Copper for water, wastewater and seawater*. USA, Colorado: HACH, Loveland, 2007.
- [54] Freundlichova adsorpční izoterma: Freundlich adsorption isotherm. In: *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es001/hesla/freundlichova_adsorpcni_izoterma.html
- [55] ŽIDEK, Michal. *PROBLEMATIKA SORPCÍ FENOLŮ Z ODPADNÍCH VOD*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.
- [56] ELLIOTT, H. A.; HUANG, C. P. Adsorption characteristics of some Cu (II) complexes on aluminosilicates. *Water Research*, 1981, 15.7: 849-855.
- [57] BENAÏSSA, H.; ELOUCHDI, M. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007, 46.7: 614-622.

- [58] ÖZER, Ahmet; ÖZER, Dursun; ÖZER, Ayla. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, 2004, 39.12: 2183-2191.

SEZNAM ZKRATEK

AC	aktivní uhlí (Activated Carbon)
ATSDR	agentura pro toxické látky a registr nemocí (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
BET	výsledný popis průběhu sorpce
CNS	skořápka kešu ořeřchu (Cashew Nut Shell)
EDS	elektronová disperzní suspenze
FTIR	experimentální spektroskopická technika (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
IUCN	světový svaz ochrany přírody (International Union for Conservation of Nature)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscope)
PSAC	palmová skořápka s aktivním uhlím (Palm Shell Activated Carbon)
XRD	rentgenový rozklad (X-Ray Diffraction)
XRF	rentgenové záření (X-Ray Fluorescence)
WHO	světová zdravotnická organizace (World Health Organization)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Průběh Langmuirovy izotermy	16
Obrázek 2 Barvivo juglon $C_{10}H_6O_3$	19
Obrázek 3 Strukturní vzorec celulosy	21
Obrázek 4 Strukturní vzorec ligninu	22
Obrázek 5 Řez plodem ořeřáku královského	23
Obrázek 6 Měď (<i>Cuprum</i>)	24
Obrázek 7 Schéma metod pro odstraňování Cu^{2+} z odpadní průmyslové vody	28
Obrázek 8 Sorbent <i>Juglans regia</i> o zrnitosti 0,5-1 mm	29
Obrázek 9 Proces přefiltrování již aktivovaného sorbentu hydroxidem sodným	30
Obrázek 10 Vzorky před stanovením Cu^{2+} ve spektrofotometru	32
Obrázek 11 Vzorek před stanovením Cu^{2+} ve spektrofotometru	32
Obrázek 12 Souhrnný graf průběhu adsorpční kinetiky, účinnost v čase	34
Obrázek 13 Srovnání 0,1M NaOH na rozdílné zrnitostní frakce	36
Obrázek 14 Srovnání 1M NaOH na rozdílné zrnitostní frakce	37
Obrázek 15 Srovnání neaktivovaného sorbentu na rozdílné zrnitostní frakce	38
Obrázek 16 Hodnota pH v závislosti na adsorpční kapacitě q	39
Obrázek 17 Lineární model Langmuirovy adsorpční izotermy	41
Obrázek 18 Nelineární průběh Langmuirovy adsorpční izotermy	41
Obrázek 19 Lineární průběh Freundlichovy adsorpční izotermy	43
Obrázek 20 Nelineární průběh Freundlichovy adsorpční izotermy	43

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Popis faktorů a efektů na průběh biosorpce.....	12
Tabulka 2 Botanický souhrn ořeřáku královského	20
Tabulka 3 Naměřené hodnoty adsorpční kapacity při studiu hodnoty pH	39
Tabulka 4 Parametry Langmuirovy izotermy	40
Tabulka 5 Parametry Freundlichovy izotermy	42